

1. Наименование работы

Бромирование органических соединений с участием полибромидных кластеров.

2. Состав коллектива исполнителей

Генаев Александр Михайлович, к.х.н., с.н.с., НИОХ

Шернюков Андрей Владимирович, к.х.н., с.н.с., НИОХ

Сальников Георгий Ефимович, с.н.с., НИОХ

3. Контактное лицо (ФИО, адрес электронной почты)

Александр Михайлович Генаев, genaev@nioch.nsc.ru

4. Научное содержание работы:

Данный отчет посвящен новым работам в рамках темы, начатой в 2019 г., см.

http://nusc.nsu.ru/wiki/doku.php/reports/amgenaev/20190701_amgenaev.

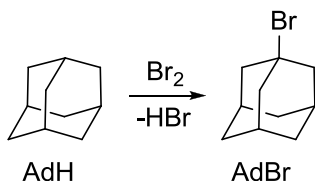
http://nusc.nsu.ru/wiki/doku.php/reports/amgenaev/20211115_amgenaev

Постановка задачи

Изучение кластерного галогенирования адамантана и его производных.

Современное состояние проблемы

Бромирование адамантана элементарным бромом изучалось Фокиным и др. [1,2]. Они обнаружили, что при высокой концентрации брома адамантан AdH быстро и селективно бромруется, давая 1-бромадамантан AdBr.



В кинетических экспериментах Фокина концентрация брома варьировалась с использованием CCl_4 как нейтрального разбавителя, в качестве метода анализа применяли GLC. Предложенный еще в 1960 г. [3] механизм бромирования адамантана бромом предполагает, что атакующей частицей является катион Br^+ , так как реакция ускоряется в присутствии сильных кислот Льюиса, способных генерировать этот катион.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Мы провели квантово-химические расчеты реакции бромирования AdH с использованием в качестве реагента одной, двух и трех нейтральных молекул брома (Рис. 2). С одной молекулой брома реакция $\text{AdH} + \text{Br}_2$ имеет очень высокий энергетический барьер 32.6 ккал/моль, непреодолимый в обычных условиях. Однако, дополнительные молекулы реагента приводят снижению барьера до значений 18.4 для $\text{AdH} + 2\text{Br}_2$ и 14.5 ккал/моль для $\text{AdH} + 3\text{Br}_2$, при которых реакция может легко протекать при комнатной температуре. Резкое понижение энергетического барьера по мере увеличения количества молекул брома в составе квантово-химической системы свидетельствует в пользу участия кластеров брома в реакции бромирования адамантана.

Полученные результаты

В наших предыдущих работах по кластерному бромированию были приняты в качестве стандартных немного отличающиеся условия и другой аналитический метод (ЯМР), поэтому для более точного сопоставления данных мы воспроизвели кинетические эксперименты Фокина. С нашей методикой были получены качественно такие же экспериментальные результаты, отличающиеся лишь в цифрах. В нашем случае реакция протекала быстрее (примерно в 5 раз). Очевидно, это вызвано тем, что мы использовали растворы, дополнительно содержащие 20 vol. % полярного растворителя CD_2Cl_2 (для ЯМР-лока). Именно такое ускоряющее действие CD_2Cl_2 было показано ранее при бромировании бензола [4]. Реакция имеет в точности первый порядок по AdH и очень высокий порядок по Br_2 : 7.5 у Фокина и 6.3 у нас (Рис. 1). Это различие также, вероятно, связано с увеличением полярности среды за счет добавки CD_2Cl_2 ($\epsilon_{\text{CD}_2\text{Cl}_2}$, Br_2

и CCl_4 равны 8.9, 3.1 [5] и 2.2 соответственно). В более полярной среде полярное переходное состояние лучше сольватируется, уменьшая таким образом запрос на стабилизацию бромными кластерами. Из приведенных выше данных следует, что реакции бромирования адамантана жидким бромом присущи все экспериментальные признаки кластерного механизма.

Сам по себе бром, если и рассматривается как кислота Льюиса, то лишь как очень слабая [6]. Но прежде всего, такой механизм не объясняет очень резкое ускорение реакции при повышении концентрации брома. На теоретическом уровне повышение концентрации брома моделируется увеличением числа его молекул, вовлеченных в состав квантово-химической системы, и уменьшение барьера реакции рассматривается нами как аргумент в пользу кластерного механизма. По данным расчета методом DFT/PBE/L1, атака AdH катионом Br^+ происходит безбарьерно, а катионом Br_3^+ – с небольшим барьером 1.3 ккал/моль. По данным работы [1], взаимодействие AdH с катионом Br^+Cl_4 имеет барьер 19.9 ккал/моль, а с катионом Br^+Cl_6 – 21.9 ккал/моль. Таким образом, накопление молекул галогена вдобавок к Br^+ не уменьшает, а увеличивает барьер реакции. Это закономерно, поскольку изначально очень высокая активность «голового» катиона Br^+ , имеющего локализованный положительный заряд, должна снижаться из-за делокализации заряда на добавочные молекулы галогена. Такая тенденция не согласуется с ускорением реакции при повышении концентрации брома и ставит под сомнение предположение об участии заряженной электрофильной частицы Br^+ .

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Стационарные точки реакции бромирования адамантана соответствуют крайне структурно-нежестким системам, и их ППЭ имеет большое количество (десятки-сотни) локальных минимумов и переходных состояний. Оптимизация геометрических параметров и вычисление энергии каждой частицы требует несколько часов процессорного времени, а процедура IRC – нескольких суток. Поэтому построение ППЭ на хорошем квантово-химическом уровне в большинстве случаев практически не реален на обычном персональном компьютере, но вполне осуществим на кластере, имеющем множество нод. Объем проведенных расчетов позволяют оценить материалы, приведенные на web-страничке

<http://limor1.nioch.nsc.ru/quant/bromination/adamantane/>

Иллюстрации, визуализация результатов

Рис. 1. Порядок реакции по Br_2 и ICl .

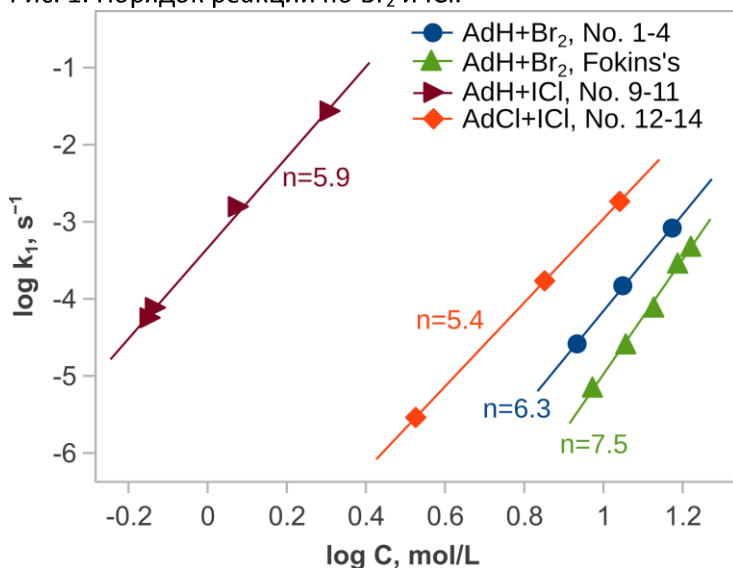
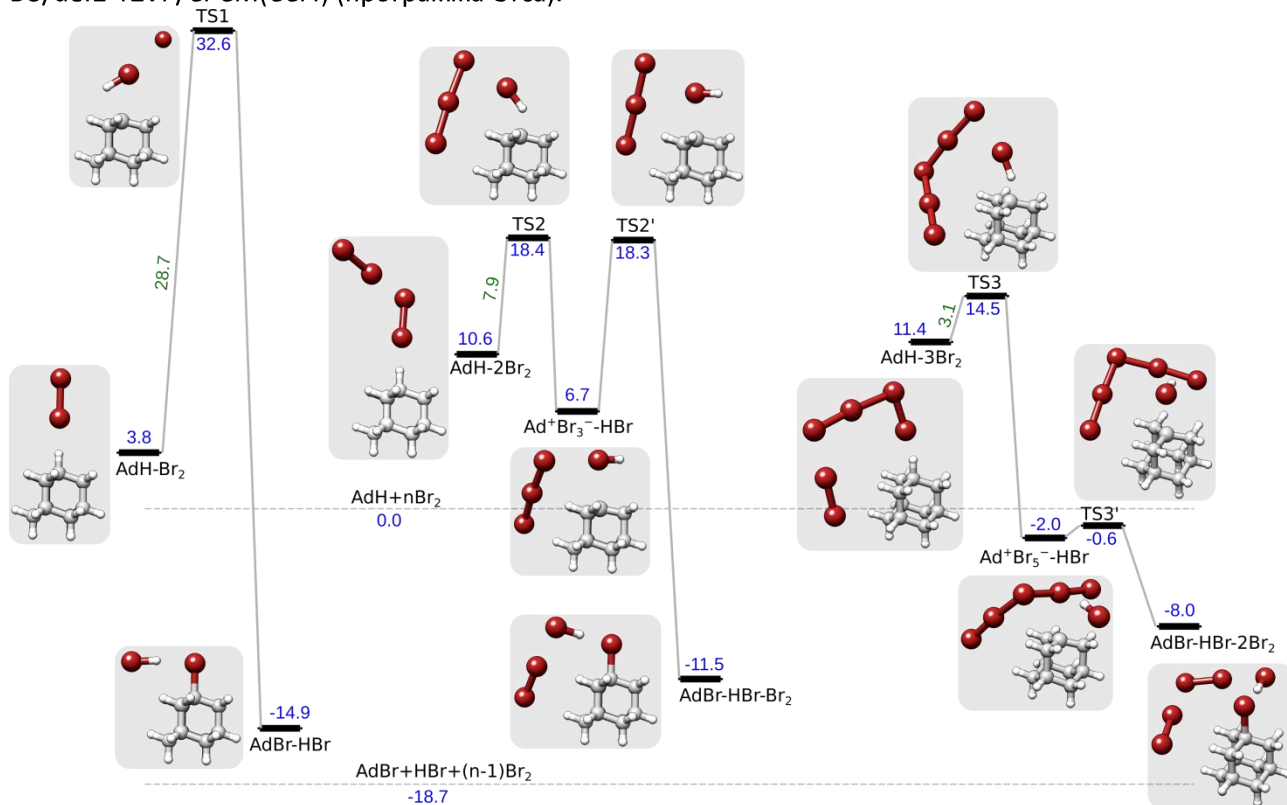


Рис. 2. Поверхности потенциальной энергии систем $\text{AdH}+n\text{Br}_2$ ($n=1,2,3$), рассчитанные методом PBE-D3/def2-TZVP/CPM(CCl4) (программа Orca).



5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Cluster halogenation of adamantane and its derivatives with bromine and iodine monochloride. A.V. Shernyukov, G.E. Salnikov, V.I. Krasnov, A.M. Genaev *Org. Biomol. Chem.*, 2022, 20(43), 8515-8527, doi: 10.1039/D2OB01455F

2. Кластерное бромирование адамантана. А.М. Генаев, Г.Е. Сальников, С.С. Овчеренко, А.В. Шернюков Всероссийская научная конференция с международным участием "СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ", посвященная 90-летию со дня рождения ак. В. А. Коптюга, 09.06.2021-11.06.2021, Новосибирск, Сборник тезисов, стр. 32 (устный доклад)

3. Роль кластерных анионов брома в реакции электрофильного бромирования. А.В. Шернюков, Г.Е. Сальников, А.М. Генаев XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика», 24 сентября -4 октября 2021 г., г. Туапсе, Россия г. Туапсе, сборник тезисов, с.173 (устный доклад)

Аннотация

Кластерное галогенирование представляет собой особый тип электрофильного галогенирования органических соединений, при котором дополнительная электрофильность и реакционная способность галогенов обеспечивается не катализатором (кислотой Льюиса), а кластерами (ассоциатами из нескольких молекул) самого галогена, собирающимися в ходе реакции и стабилизирующими переходное состояние. Уникальной особенностью такого процесса является чрезвычайно резкое ускорение реакции галогенирования по мере увеличения концентрации галогена и размера кластера. При достаточно высокой концентрации галогена кластерное галогенирование осуществляется для ароматических, а также для каркасных насыщенных соединений, таких как карбораны и адамантаны. Вместе с тем, для алкинов реализуется не кластерный, а радикальный механизм галогенирования.

Список цитированной литературы

- ¹ A. A. Fokin, T. E. Shubina, P. A. Gunchenko, S. D. Isaev, A. G. Yurchenko, P. R. Schreiner, H-Coupled Electron Transfer in Alkane C–H Activations with Halogen Electrophiles. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10718–10727. DOI:10.1021/ja0265512.
- ² A. A. Fokin, P. R. Schreiner, P. A. Gunchenko, S. A. Peleshanko, T. E. Shubina, S. D. Isaev, P. V. Tarasenko, N. I. Kulik, H.-M. Schiebel, A. G. Yurchenko, Oxidative Single-Electron Transfer Activation of σ -Bonds in Aliphatic Halogenation Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7317–7326. DOI:10.1021/ja000193q.
- ³ H. Stetter, C. Wulff. Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XVIII. Über die Bromierung des Adamantans. *Chem. Ber.*, **93**, 1366-1371 (1960). DOI: 10.1002/cber.19600930619
- ⁴ A. Shernyukov, A. Genaev, G. Salnikov, H. Rzepa, V. Shubin. Nuncatalytic bromination of benzene: A combined computational and experimental study. *Journal of computational chemistry*, **2016**, *37* (2), 210–225, DOI: 10.1002/jcc.23985
- ⁵ Doborzyński, D. Über die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Broms. *Zeitschrift Für Physik* **1930**, *66*, 657–668. DOI: 10.1007/bf01421128
- ⁶ P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, 5th Edition; W. H. Freeman, 2009, p. 135.