

Г. Г. Гарифзянова

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОФАЗНОГО РАСПАДА КАТИОН-РАДИКАЛОВ

4,4-ДИМЕТИЛ-2-ПЕНТАНОНА И МЕТИЛ-3,3-ДИМЕТИЛБУТАНОАТА

Ключевые слова: перегруппировка Мак-Лафферти, 4,4-диметил-2-пентанон, метил-3,3-диметилбутаноат, квантово-химический расчет, катион-радикалы, метод MP2.

Перегруппировку Мак-Лафферти наблюдают в масс-спектрометрии на этапе фрагментации альдегидов, кетонов и других соединений, содержащих группы $C=O$, $C=C$, а также атом H в γ -положении относительно такой группы. Появление исследовательских работ с применением метода сверхбыстрого разрушающего зондирования катион-радикалов с фемтосекундными измерениями вызвало новый интерес к перегруппировке Мак-Лафферти. Проведено теоретическое изучение реакций фрагментации и перегруппировки Мак-Лафферти катион-радикалов метил-3,3-диметилбутаноата и 4,4-диметил-2-пентанона. С помощью метода UMP2/6-31+g(d,p) найдены переходные состояния для этих реакций, а также выполнены спуски по координате реакции. Осуществлено сравнение полученных теоретических данных с недавно опубликованными результатами фемтосекундных измерений для катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона [1]. Для 4,4-диметил-2-пентанона наблюдается быстрая стадия переноса γ -водорода катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона с образованием шестичленного переходного состояния. По данным метода UMP2/6-31+g(d,p) энергия активации данной реакции составляет 2.1 кДж/моль. Для обоих катион-радикалов удалось локализовать переходное состояние второй стадии перегруппировки Мак-Лафферти, но энергия активации этих реакций на порядок выше, чем у первых реакций. Согласно масс-спектрометрическому исследованию, вторая стадия для катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона протекает с образованием катион-радикала пропен-2-ола и 1,1-диметилены. Согласно проведенным теоретическим исследованиям, энергия активации данной реакции составляет 64.64 кДж/моль. Было локализовано переходное состояние для реакции фрагментации 4,4-диметил-2-пентанона по углеродной связи $C3-C4$, в результате которой образуются 2-оксопропил радикал и трет-бутильный катион. Как показал расчёт, первая стадия реакции Мак-Лафферти для катион-радикала метил-3,3-диметилбутаноата проходит через 6-членное циклическое переходное состояние. По данным метода UMP2/6-31+g(d,p) энталпия активации данной реакции составляет 2.3 кДж/моль.

G. G. Garifzianova

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE GAS-PHASE DECAY OF CATION RADICALS 4,4-METHYL-2-PENTANONE AND METHYL-3,3-DIMETHYLBUTANOATE

Keywords: McLafferty rearrangement, methyl-3,3-dimethylbutanoate, quantum chemical calculation, MP2 method.

The McLafferty rearrangement is observed in mass spectrometry at the stage of fragmentation of aldehydes, ketones and other compounds containing $C=O$, $C=C$ groups, as well as an H atom in the γ -position relative to such a group. The emergence of research using the method of ultrafast destructive probing of cation-radicals with femtosecond measurements has generated renewed interest in the McLafferty rearrangement. A theoretical study of the fragmentation and McLafferty rearrangement reactions of the cation-radicals of methyl 3,3-dimethylbutanoate and 4,4-dimethyl-2-pentanone was carried out. Using the UMP2/6-31+g(d,p) method, the transition states for these reactions were found, and descents along the reaction coordinate were performed. A comparison of the obtained theoretical data with the recently published results of femtosecond measurements for the cation-radical of 4,4-dimethyl-2-pentanone [1] was carried out. For 4,4-dimethyl-2-pentanone, a fast step of γ -hydrogen transfer of the 4,4-dimethyl-2-pentanone cation radical is observed, forming a six-membered transition state. According to the UMP2/6-31+g(d,p) method, the activation energy of this reaction is 2.1 kJ/mol. For both cation radicals, it was possible to localize the transition state of the second step of the McLafferty rearrangement, but the activation energy of these reactions is an order of magnitude higher than that of the first reactions. According to a mass spectrometric study, the second step for the 4,4-dimethyl-2-pentanone cation radical proceeds with the formation of the propen-2-ol cation radical and 1,1-dimethylene. According to theoretical studies, the activation energy of this reaction is 64.64 kJ/mol. The transition state for the fragmentation reaction of 4,4-dimethyl-2-pentanone at the $C3-C4$ carbon bond was localized, resulting in the formation of a 2-oxopropyl radical and a tert-butyl cation. Calculations showed that the first step of the McLafferty reaction for the methyl 3,3-dimethylbutanoate radical cation proceeds through a six-membered cyclic transition state. According to the UMP2/6-31+g(d,p) method, the activation enthalpy for this reaction is 2.3 kJ/mol.

Введение

В масс-спектрометрии перегруппировка Мак-Лафферти служит важным индикатором структуры органических соединений. Она проявляется при фрагментации молекул, содержащих карбонильные ($C=O$), иминные ($C=N$) или этиленовые ($C=C$) группы, если в γ положении имеется атом водорода [1–2]. Анализ этого процесса позволяет

расшифровать масс спектры неизвестных веществ [3–4].

Нами ранее изучен механизм перегруппировки Мак-Лафферти для катион-радикала 1 нитропропана с применением квантово-химических методов [5–6]. Новым стимулом для исследования стала публикация [7] о фемтосекундных измерениях перегруппировки в катион-радикале 4,4-диметил-2-пентанона с использованием сверхбыстрого разрушающего зондирования. Был проведен

теоретический анализ первой стадии процесса, включающей формирование шестичленного переходного состояния [8].

Согласно расчётам B3LYP/6-311+G(df,p), энталпия активации прямой реакции составляет 4,39 кДж/моль, обратной реакции - 1,46 кДж/моль. Это коррелирует с экспериментальными данными [7] о быстром переносе γ водорода после ионизации.

Вторая стадия перегруппировки (превращение катион-радикала 4-метил,4-метилен-2-пентанола в 1,1-диметилэтилен) осталась не до конца прояснённой: переходное состояние не удалось локализовать. В результате спуска с найденного переходного состояния был получен катион-радикал 5,5-диметил-2-пентанола. Энталпия активации составила 26.02 кДж/моль [8].

Ключевой спорной проблемой перегруппировки Мак-Лафферти является то, что неясно, является ли реакция ступенчатой или согласованной [9-10]. В работе [10] изучили перегруппировку Мак-Лафферти для 2-пентанона, который является простейшим кетоном. При этом авторы наблюдали енолизацию ионизированного 2-пентанона.

Целью данной работы было подобрать квантово-химический метод расчета механизма образования 1,1-диметилэтилена из катион-радикала 4-метил,4-метилен-2-пентанола. А также рассмотреть перегруппировку Мак-Лафферти для близкого по структуре катион-радикала метил-3,3-диметилбутаноата. У обоих этих соединений присутствует третичный атома кислорода, у которого отсутствует связь с атомом водорода. Это обстоятельство не позволяет образоваться 5-членному ПС аналогично тому, которое было найдено для изомера катион-радикала 1-нитробутана с двугранным углом $CCCN$ равным 135.09° . Энергия активации этой реакции мала и составляет 1.3 кДж/моль (по данным метода B3LYP) [11].

Вычислительный эксперимент

Для расчетов был использован метод теории функционала плотности MP2. Ранее данный метод применялся нами для изучения изомеризации катион-радикала нитробутана [11]. Расчеты проводились с трижды расщепленным базисом 6-31+g(d,p), включающим поляризационные d-орбитали для атомов углерода и кислорода, p-орбитали для атомов водорода [12]. В работе использовался программный пакет Gaussian 16 [13].

Не удалось по найденной структуре переходного состояния (ПС), описанной в работе [7] и рассчитанной методом UB3LYP/6311+G(df,p) пересчитать её методом UMP2/6-31+g(d,p) сразу, поэтому был использован метод QST2 (Quantum Mechanical Transition State Theory), который был подробно описан в нашем методическом пособии [14]. Наличие переходного состояния доказывалось присутствием одного отрицательного значения в матрице Гессе, а затем осуществлялся спуск по координате реакции. Для визуализации полученных данных использовалась программа ChemCraft [15].

Результаты и обсуждение

По данным метода UMP2/6-31+g(d,p) энталпия активации переноса γ -водорода к атому кислорода с двойной связью в катион-радикале 4,4-диметил-2-пентанона (I) составляет 2.1 кДж/моль. Реакция протекает с образованием шестичленного переходного состояния, характерное для реакции Мак-Лафферти. На рис. 1 представлен полученный продукт этой реакции – катион-радикал 4-метил,4-метилен-2-пентанол.

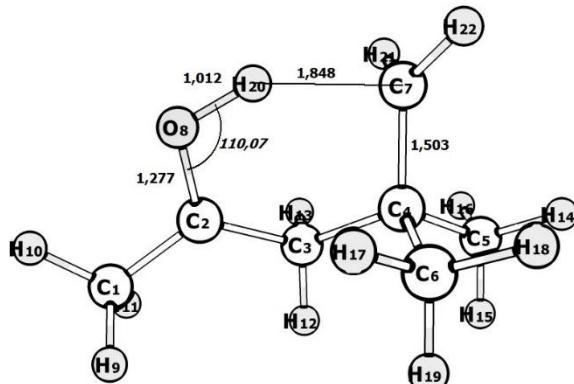


Рис. 1 – Продукт первой стадии перегруппировки Мак-Лафферти катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона

Fig. 1 – Product of the first stage of the McLafferty rearrangement of the cation radical 4,4-dimethyl-2-pentanone

Как видно из рис.1, атом водорода H20 присоединившийся к кислороду, находился от него в γ -положении. По данным методом методом B3LYP/6311+G(df,p) энергия активации данного перехода составляет 4.4 кДж/моль [8], таким образом этот метод немного завышает значения в данном случае. Хотя надо учитывать, что в вычислительной химии общепринятым стандартом точности, необходимым для реалистичных химических предсказаний, считается ошибка примерно в 1 ккал/моль, что эквивалентно 4.184 кДж/моль. Надо отметить, что для катион-радикала 1-нитробутана переход водорода к одному из кислородов нитрогруппы проходит через 7-членное циклическое ПС, барьер активации для этой реакции составляет 3.5 кДж/моль по данным метода MP2/6-31G(d) [11].

Согласно масс-спектрометрическому исследованию [7] вторая стадия перегруппировки Мак-Лафферти протекает с образованием катион-радикала пропен-2-ола и 1,1-диметилэтилена. Для данной стадии было локализовано ПС2 (рис.2) методом UMP2/6-31+g(d,p), которое не удалось найти ранее методом B3LYP/6311+G(df,p) [8]. По данным метода UMP2/6-31+g(d,p) энергия активации данной реакции составляет 64.64 кДж/моль. Энергия активации обратной реакции составляет 26.45 кДж/моль. Энталпия реакции равна 41.13 кДж/моль, т.е. реакция эндотермическая.

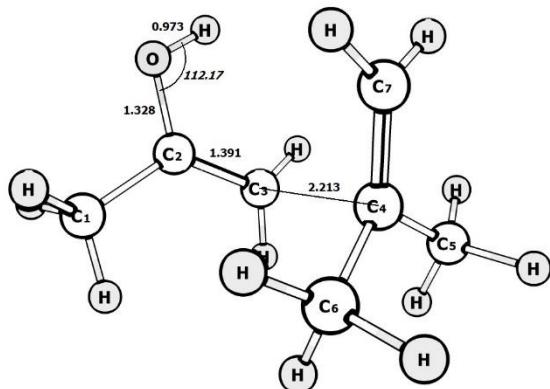


Рис. 2 – ПС2 для второй стадии перегруппировки Мак-Лафферти катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона

Fig. 2 – Transition State 2 (TS2) for the second stage of the McLafferty rearrangement of the cation radical 4,4-dimethyl-2-pentanone

Было локализовано ПС3 (рис.3) для реакции фрагментации I, проходящее через разрыв связи C3-C4. По данным метода UMP2/6-31+g(d,p) энталпия активации данной реакции составляет 67.0 кДж/моль, что 2,4 кДж/моль больше, чем для второй стадии перегруппировки Мак-Лафферти (рис.2).

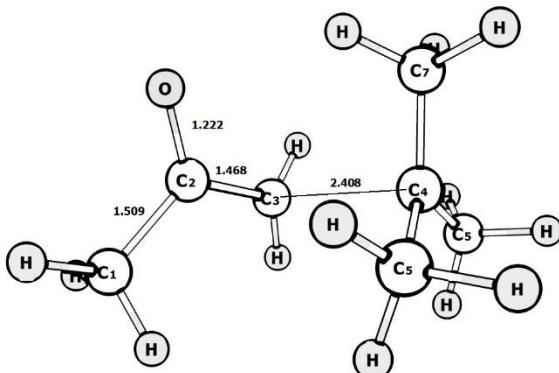


Рис. 3 – ПСЗ для реакции фрагментации катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона по связи С3-С4

Fig. 3 – TS3 for the fragmentation reaction of the cation radical 4,4-dimethyl-2-pentanone along the C3-C4 bond

В результате данной фрагментации образуются 2-оксопропил радикал и трет-бутильный катион. Обычно 2-оксопропил радикал образуются при гомолитическом разрыве ковалентной связи.

Для первой стадии реакции Мак-Лафферти для катион-радикала метил-3,3-диметилбутоаноата было локализовано ПС4 (рис.4), проходящее через 6-члененное циклическое переходное состояние.

По данным метода UMP2/6-31+g(d,p) энталпия активации данной реакции составляет 2,3 кДж/моль.

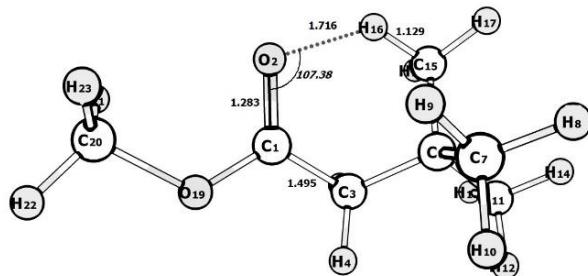


Рис. 4 – ПС4 для первой стадии перегруппировки Мак-Лафферти катион-радикала метил-3,3-диметилбутаноата

Fig. 4 – TS4 for the first stage of the MacLafferty rearrangement of the cation radical methyl-3,3-dimethylbutanoate

Энталпия активации обратного направления данного элементарного акта составляет 8.73 кДж/моль. В полученном после IRC спуска продукте значение длины связи C6-H19 составляло 1.93 Å.

Для второй стадии перегруппировки Мак-Лафферти для катион-радикала метил-3,3-диметилбутиноата было найдено ПС5, Энергия активации данной реакции составила 98.26 кДж/моль. IRC спуск привел к продуктам представленным на рис.5. Энталпия реакции равна 75.3 кДж/моль, т.е. реакция эндотермическая.

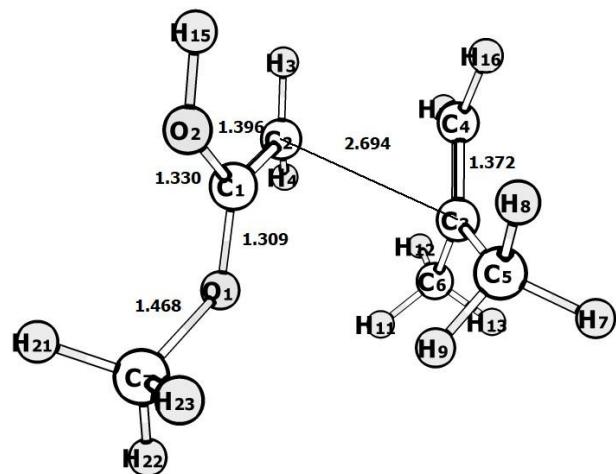


Рис. 5 – Продукты второй стадии перегруппировки Мак-Лафферти катиона-радикала метил-3,3-диметилбутоата

Fig. 5 – Products of the second stage of the McLoughlin rearrangement of the cation radical methyl-3,3-dimethylbutanoate

Как видно из полученных значений, вторая стадия перегруппировки Мак-Лафферти протекает со значительно большими значениями энергии активации, что для катион-радикала метил-3,3-диметилбутаноата, то и для катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона.

Заключение

Было проведено теоретическое изучение реакций фрагментации и перегруппировки Мак-Лафферти катион-радикалов метил-3,3-диметилбутаноата и 4,4-

диметил-2-пентанона. Были локализованы переходные состояния для этих реакций с использованием метода **UMP2/6-31+g(d,p)**, которые согласуются с ранее опубликованными результатами J. Stamm с сотрудниками с использованием метода сверхбыстрого разрушающего зондирования для катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона [7]. Для 4,4-диметил-2-пентанона наблюдается быстрая стадия переноса γ -водорода катион-радикала 4,4-диметил-2-пентанона с образованием шестичленного переходного состояния. Энタルпия активации данной реакции по данным метода **UMP2/6-31+g(d,p)** составляет 2.1 кДж/моль. Для катион-радикала метил-3,3-диметилбутаноата энталпия активации данного элементарного акта составляет 2.3 кДж/моль. Для обоих катион-радикалов удалось локализовать переходное состояние второй стадии перегруппировки Мак-Лафферти.

Литература

- 1.F.W. McLafferty, Mass spectrometric analysis. Molecular rearrangements. *Anal. Chem.*, **31**, 1, P.82-87 (1959). DOI: 10.1021/ac60145a015.
- 2.А.Т. Лебедев, *Масс-спектрометрия в органической химии*, Бином, Москва, 2003. 493 с.
- 3.А. Mikai, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **51**, 031501 (2022). DOI: 10.1063/5.0091956.
- 4.C.A. Bauer and S. Grimme, *J. Phys. Chem. A*, **120**, 3755–3766 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpca.6b02907.
- 5.R.V. Tyshevsky, G.G. Garifzianova, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Mass Spectrometry*, **369**, 36-43 (2014). DOI: 10.1016/j.ijms.2014.06.002.
- 6.Г.Г. Гарифзянова, Р.В. Цышевский, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 11, С.31-33 (2012).
- 7.J. Stamm, S. Kwon, S. Sandhu, M. Shaik, R. Das, J. Sandhu, B. Currenton, C. Wicka, B.G. Levine, L. Sun, M. Dantus, *J. Phys. Chem. Lett.*, **14**, 10088-10093 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpclett.3c02102.
- 8.Г.Г. Гарифзянова, Бутлеровские сообщения. **76**, 10, 151-157 (2023).
- 9.D. Norberg, N. Salhi-Benachenhou *Journal of Computational Chemistry* **29**, 3, 392-406 (2008). DOI:10.1002/jcc.20797.
10. R. Yasumoto, Y. Matsuda, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 19230-19237 (2020). DOI: 10.1039/D0CP02602F
11. Г.Г. Гарифзянова, Р.В. Цышевский, Г.М. Храпковский *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 11, 24-27 (2012).
12. G.W. Spitznagel, T. Clark, J. Chandrasekhar, P. Von R. Schleyer. *J. Comp. Chem.*, **3**, 3, 363-371 (1982) DOI: doi/10.1002/jcc.540030311.
13. Gaussian 16, Revision C.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman; G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, et all. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2016.
14. R.V. Tyshevsky, G.G Garifzianova, G.M. Khrapkovsky. Quantum chemical calculations of chemical reaction mechanisms: Educational and methodological manual Kazan National Research Technological University (2012). – 88 с. (Russian)]
15. <http://www.chemcraftprog.com>

© Г. Г. Гарифзянова – доцент кафедры Интеллектуальных систем и управления информационными ресурсами, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, garifz@kstu.ru/

© G. G. Garifzianova – Associate Professor, Department of Intelligent Systems and Information Resource Management, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, garifz@kstu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 24.10.25.

Дата принятия рукописи в печать – 05.12.25.

Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, et all. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2016.

14. Р.В. Цышевский, Г.Г. Гарифзянова, Г.М. Храпковский Квантово-химические расчеты механизмов химических реакций: Учебно-методическое пособие Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2012. – 88 с.

15. <http://www.chemcraftprog.com>.

References

1.F.W. McLafferty, Mass spectrometric analysis. Molecular rearrangements. *Anal. Chem.*, **31**, 1, P.82-87 (1959). DOI: 10.1021/ac60145a015.

2.A.T. Lebedev, *Mass-spektrometriya v organicheskoi khimii* (*Mass Spectrometry in Organic Chemistry*), BINOM, Moscow. 2003. 493 с.

3.А. Mikai, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **51**, 031501 (2022). DOI: 10.1063/5.0091956

4.C. A. Bauer and S. Grimme, *J. Phys. Chem. A*, **120**, 3755–3766 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpca.6b02907

5.R.V. Tyshevsky, G.G. Garifzianova, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Mass Spectrometry*, **369**, 36-43 (2014). DOI: 10.1016/j.ijms.2014.06.002.

6.G.G. Garifzianova, R.V. Tyshevsky, G.M. Khrapkovsky, *Herald of Kazan Technological University*. **15**, 11, 31-33 (2012). (Russian)

7.J. Stamm, S. Kwon, S. Sandhu, M. Shaik, R. Das, J. Sandhu, B. Currenton, C. Wicka, B.G. Levine, L. Sun, M. Dantus, *J. Phys. Chem. Lett.*, **14**, 10088-10093 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpclett.3c02102.

8.Г.Г. Гарифзянова, *Butlerov Communications A*, **76**, 10, 151-157 (2023).

9.D. Norberg, N. Salhi-Benachenhou, *Journal of Computational Chemistry* **29**, 3, 392-406 (2008). DOI:10.1002/jcc.20797.

10. R. Yasumoto, Y. Matsuda, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 19230-19237 (2020). DOI: 10.1039/D0CP02602F

11. G.G. Garifzianova, R.V. Tyshevsky, G.M. Khrapkovsky, *Herald of Kazan Technological University*. **15**, 11, 24-27 (2012).

12. G.W. Spitznagel, T. Clark, J. Chandrasekhar, P. Von R. Schleyer. *J. Comp. Chem.*, **3**, 3, 363-371 (1982) DOI: doi/10.1002/jcc.540030311

13. Gaussian 16, Revision C.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman; G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, et all. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2016.

14. R.V. Tyshevsky, G.G Garifzianova, G.M. Khrapkovsky. Quantum chemical calculations of chemical reaction mechanisms: Educational and methodological manual Kazan National Research Technological University (2012). – 88 с. (Russian)]

15. <http://www.chemcraftprog.com>