

А. А. Володькин, Г. Е. Заиков, С. М. Ломакин,
Н. М. Евтеева, С. А. Шевцова

РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ В ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ БРОМИРОВАНИЯ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ-2,6-ДИ-ТРЕТ.БУТИЛФЕНОЛОВ

Ключевые слова: Расчет, морас 2009, приближение РМ6, структура, 2,6-ди-трет.бутилфенол, феноляты, 4-Х-замещенные 4-бром-2,6-ди-трет.бутилциклогекса-2,5-(3,5)-диен-1-оны.

Расчетами в приближении РМ6 4-Х-замещенных 2,6-ди-трет.бутилфенолов, фенолятов и 4-Х-замещенных 4-бром-2,6-ди-трет.бутилциклогекса-2,5-(3,5)-диен-1-онов вычислены энергии внутримолекулярного стерического взаимодействия с участием третично-бутильных групп и геометрические параметры структур. Данные использованы для интерпретации результатов бромирования 2,6-ди-трет.бутилфенолов и перегруппировки 4-бром-2,6-ди-трет.бутилциклогекса-2,5-диен-1-она в 4-бром-2,6-ди-трет.бутилфенол.

Keywords: Calculation, морас 2009, structure, 2,6-di-tert.butylphenol, 4-bromo-2,6-di-tert.butylcyclohexa-2,5-(3,5)-dien-1.

By calculations in approach РМ6 4-4-substituted 2,6-di-tert.butylphenol, phenolates and 4-4-substituted 4-bromo-2,6-di-tert.butylcyclohexa-2,5-(3,5)-dien-1 are calculated energy of intramolecular steric interaction with participation of tertiary – butyl groups and geometrical parameters of structures. The data of calculations is used for interpretation of results of bromination 2,6-di-tert.butylphenol and rearrangements of 4-bromo-2,6-di-tert.butylcyclohexa-2,5-(3,5)-dien-1 in 4-bromo-2,6-di-tert.butylphenol

Введение

Свойства 2,6-ди-трет.бутилфенолов связаны с пространственным экранированием фенольного гидроксила, что определяет реакционную способность в гомолитических и гетеролитических реакциях. С пероксидными радикалами производные 2, 6-ди-трет.-бутилфенолов проявляют свойства антиоксидантов [1,2], в реакциях с электрофильными агентами вследствие депротонирования фенольного гидроксила образуются соединения с циклогексадиеновой структурой. Наиболее детально исследованы закономерности образования бромциклогексадиенонов (хинобромистых соединений) при бромировании 2,6-ди-трет.-бутилфенолов в протонных растворителях [3-5]. На основании ранее выполненных исследований можно сделать вывод, что специфические свойства пространственно-затрудненных фенолов связаны с деформацией геометрии связей и нарушением копланарности цикла гидроксильной группы с ароматическим циклом [8]. По данным [9], связь С-О наклонена к плоскости ароматического кольца под углом 14°.

В настоящей работе выполнены расчеты в приближении РМ6 структур 2,6-ди-трет.бутилфенолов, 2,6-ди-трет.бутилфенолятов и 2,6-ди-трет.бутилциклогекса-2,5-(3,5)-диен-1-онов, позволяющие на количественном уровне оценить влияние стерического фактора на свойства пространственно затрудненных фенолов. Актуальность выполненных исследований связана со значимостью этих фенолов в практике синтеза стабилизаторов для полимерных материалов, новых биологически активных препаратов, получение которых связано с изучением закономерностей алкилирования 2,6-ди-трет.бутилфенола.

Экспериментальная часть

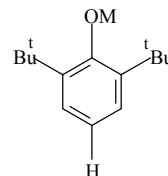
Расчет геометрий и энергий молекул проводили в программе квантово-химических расчетов - Мопак 2009 [8]. Полуэмпирический метод РМ6 по-

зволяет рассчитывать энергии локальных минимумов геометрических структур по методу Хартри-Фока при градиентах (norm) менее 0.1 с использованием параметра EF. Визуализацию структур и расчет зарядов выполняли в программе ChemBio3D. Величины газофазных стандартных энтальпий (H°) и энтропий (S°) для 298 К вычисляли с использованием поправок на колебательную энергию H° и S° из данных молек-файлов. Энергии стерического взаимодействия (steric energy) вычисляли в программе MM2 (ChemBio3D).

Обсуждение результатов

Согласно теории квантово-химических исследований электронная плотность в молекуле распределяется между положительными зарядами, а в случае пространственно-затрудненных фенолятов – между атомами металла, кислорода и углеродами ароматического цикла. В зависимости от эффективного радиуса металла в ряду Li – Na – К влияние третично-бутильных групп приводит к изменениям геометрии молекул фенолятов и энергии стерического взаимодействия (H°s) в сравнении с 2,6-ди-трет.бутилфенолом (таблица 1)

Таблица 1 - Углы в молекулах 2,6-ди-трет.-бутилфенола и 2,6-ди-трет.бутилфенолятов лития, натрия и калия:



М	Угол ω' град		
	C(3)-C(5)-O(6)	C(5) – C(1) – C(10)	C(1) – C(10) – C(3)
H	176.2	121.2	17.6
Li	172.1	126.5	22.3
Na	169.9	120.3	18.2
K	171.1	117.8	18.3

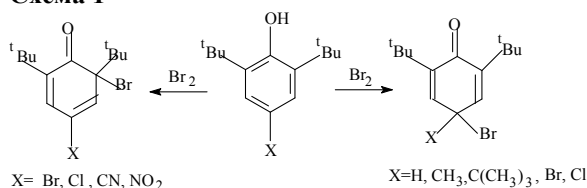
В молекуле 2,6-ди-*трет*.бутилфенолята ли- тия угол между атомом кислорода и плоскостью шестичленного цикла равен 172.1° , а величина $H^0s = 119.1 \text{ кДж.моль}^{-1}$. В структуре влияние стерического фактора приводит к изменению угла между связями углерода *третично*-бутильной группы и ароматического цикла, величина которого составляет 22.3° . В структуре 2,6-ди-*трет*.бутилфенолята натрия происходит перекрывание орбиталей метильных групп *третично*-бутильного заместителя и атома натрия (длина связи $d [O(6) - Na(9)] = 2.122 \text{ \AA}$, связи $Na(9) - H(21) \quad d = 1.574 \text{ \AA}$. В молекуле 2,6-ди-*трет*.бутилфеноляте калия атом металла координационно связан с π -связями ароматического цикла. В связи с этим для структур 2,6-ди-*трет*.бутилфенолятов натрия и калия вычислить энергии H^0s не представляется возможным. В молекуле 2,6-ди-*трет*.бутилфенола угол между атомами кислорода и плоскостью шестичленного цикла равен 176.2° (отклонение от плоскости 3.8°) и не меняется в ряду 4-X-замещенных 2,6-ди-*трет*.бутилфенолов ($X=CH_3, ^tBu, Br, Cl, CN, NO_2$). Заместители оказывают влияние на энергии стерического взаимодействия (H^0s) и геометрические параметры структур (табл. 2).

Таблица 2 - Заряды на атомах и энергии стерического взаимодействия в 4-(X)-замещенных 2,6-ди-*трет*.бутилфенолах

Заместитель X	Заряд, q		H^0s кДж. моль $^{-1}$
	O(6)	C(3)	
H	-0.2743	-0.0964	36.3
CH ₃	-0.2807	-0.0121	35.1
C(CH ₃) ₃	-0.2813	-0.0137	54.9
Br	-0.2874	-0.0959	37.3
Cl	-0.2995	+0.1312	36.8
CN	-0.2501	-0.0315	35.4
NO ₂	-0.2436	-0.0107	24.3

Пространственное экранирование гидроксильной группы препятствует образованию межмолекулярных ассоциатов, а депротонирование водорода гидроксильной группы в реакции с бромом приводит к образованию броциклогексодиенов (схема 1).

Схема 1



Квантово-химический расчет структур этих соединения позволяет на количественном уровне оценить влияние заместителей на свойства продуктов бромирования, вычислить геометрические параметры и энергии гомолитического разрыва связи C-Br. Известно, что в зависимости от природы заместителя в 4 положении 2,6-ди-*трет*.бутилфенола при бромировании образуются соединения с орто- или пара-хинолидной структурой (рис.1а и 1б), однако причины этого явления остаются неисследованными.

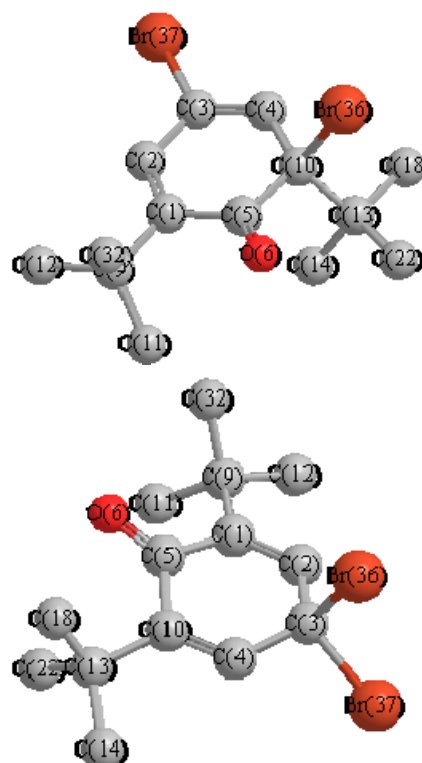


Рис. 1 а - Структура 2,4-дибром-2,6-ди-*трет*.бутилциклогекса-3,5-диен-1-она

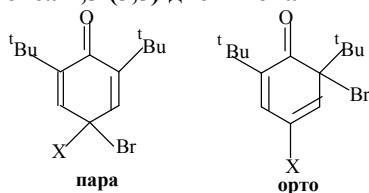
Рис. 1 б - Структура 4,4-дибром-2,6-ди-*трет*.бутилциклогекса-2,5-диен-1-она

Результаты указывают, что определяющим фактором могут быть различия в энергиях H^0s орто и пара структур (табл. 3).

В молекулах 4-бром-4-X-2,6-ди-*трет*.бутилциклогекса-2,5-диен-1-онов (пара-хинобромиды) атом брома имеет положительный заряд в пределах $q = +0.005 \div 0.153$, атом углерода в положении (3) имеет положительный заряд в пределах $q = +0.0831 \div 0.2511$. Данные расчета указывают на зависимость величин тригональных углов в структурах от заместителя X. В орто и пара-хинобромиде длина связи C-Br в пределах $1.937 \div 2.029 \text{ \AA}$.

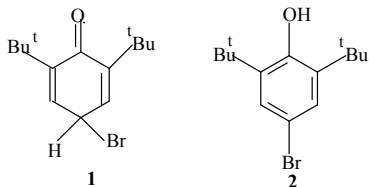
4-Бром-2,6-ди-*трет*.бутил-циклогекса-2,5-диен-1-она ($X=H$) изомерен структуре 4-бром-2,6-ди-*трет*.бутилфенола. Сравнительные результаты расчетов позволяют оценить изменения энергетических и геометрических параметров в результате бромирования 2,6-ди-*трет*.бутилфенола (табл. 4).

Таблица 3 - Заряды на атомах, длины C-Br связей, углы и энергии стерического взаимодействия в 4-(X)-замещенных 2,6-ди-*трет*.бутилциклогекса-2,5-(3,5)-диен-1-онах



Заместитель X	Структура пара/орто	Заряд, q Br	Заряд, q C(3)	Связь C-Br, $d/\text{Å}$	H_f° , кДж.моль $^{-1}$
H	пара	-0.001	+0.0831	1.998	52.7
CH ₃	пара	+0.025	+0.1615	2.029	59.8
C(CH ₃) ₃	пара	+0.039	+0.1226	1.937	90.3
Br	пара	+0.005	+0.2149	1.975	56.0
Cl	пара	+0.022	+0.2511	2.000	65.2
CN	пара	+0.053	+0.1554	2.012	88.2
NO ₂	пара	+0.153	+0.1517	1.956	114.1
Br	орто	+0.010	+0.0551	1.996	90.7
Cl	орто	+0.060	+0.1121	2.011	98.2
CN	орто	+0.043	-0.0453	1.994	91.1
NO ₂	орто	+0.052	-0.0519	1.979	65.2

Таблица 4 - Углы, энергии образования (H_f°), энтальпии (H°) и энтропии (S°) в 4-бром-2,6-ди-*трет*.бутилциклогекса-2,5-диен-1-оне (1) и 4-бром-2,6-ди-*трет*.бутилфеноле (2)



	Связь $d/\text{Å}$ C-Br	Угол ω' град C(3)-C(5)-O(6)	ω' град C(3)-Br(36) O(6)	H_f° , кДж.моль $^{-1}$	H° , кДж.моль $^{-1}$	Дж/моль/град
1	1.998	159.2	24.4	-183.5	51.8	596.6
2	1.378	176.1	17.4	-275.0	52.3	583.5

Энтальпии (H°) и энтропии (S°) соединений 1 и 2 имеют близкие величины. Известно [3,9], что в зависимости от заместителей хинобромистые соединения претерпевают спонтанные перегруппировки с перемещением атома брома по радикальному механизму. Однако количественные данные о гомолизе связи C-Br неизвестны. Из расчетов энергий образования бромциклогекса-диенонов и соответствующих феноксильных радикалов вычислены энергии гомолитического разрыва C-Br связи:

$$D_{(C-Br)} = H_f^\circ(4-X-2,6-{}^t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{O}^\bullet) + H_f^\circ(\text{Br}) - H_f^\circ(4-\text{Br}-4-X-2,6-{}^t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{O})$$

$$H_f^\circ(\text{Br}) = 106.7 \text{ кДж.моль}^{-1} \text{ (расчетные данные).}$$

Таблица 5 - Энергии образования 4-замещенных 4-бром-2,6-ди-*трет*.бутилциклогекса-2,5-диен-1-онов (4-Br-4-X-2,6- ${}^t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{O}$), 4-замещенных 2,6-ди-*трет*.бутилфеноксильных радикалов (4-X-2,6- ${}^t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{O}^\bullet$) и энергии гомолитического разрыва C-Br связи

X	$-H_f^\circ(4-\text{Br}-4-X-2,6-{}^t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{O})$ кДж.моль $^{-1}$	$-H_f^\circ(4-X-2,6-{}^t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{O}^\bullet)$ кДж.моль $^{-1}$	$D_{(C-Br)}$ кДж.моль $^{-1}$
H	219.0	179.7	145.9
CH ₃	261.7	224.9	143.4
C(CH ₃) ₃	323.1	283.8	145.9
Br	189.8	171.8	124.6
Cl	237.0	224.5	118.3
CN	63.1	47.2	122.5
NO ₂	262.1	261.7	107.0

Величина энергии разрыва связей C-Br ($D_{(C-Br)} = 201.9 \text{ кДж.моль}^{-1}$) в молекуле (2) соответствует известным данным [10]. Хинобромид 1 ($X=\text{H}$) в твердой фазе изомеризуется в 4-бром-2,6-ди-*трет*.бутилфенол [3] и по данным расчета происходит увеличение энергии разрыва связи C-Br. Зависимость $D_{(C-Br)}$ в 4-(X)-замещенных 4-бром-2,6-ди-*трет*.бутилциклогекса-2,5-диен-1-онах от σ^* Тафта заместителя X является линейной с коэффициентом корреляции $r=0.9688$ (рис.5).

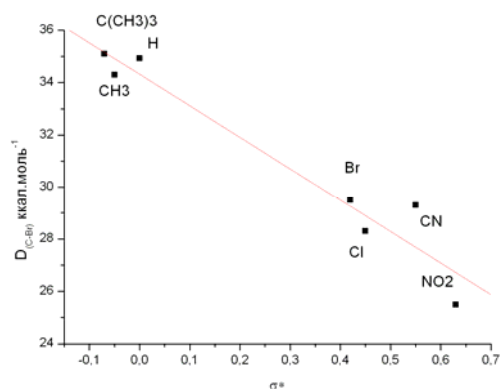


Рис. 5 - Зависимость энергии гомолитического разрыва C-Br связи в 4-(X)-замещенных бром-2,6-ди-*трет*.бутилциклогекса-2,5-диен-1-онах от констант σ^* Тафта заместителя X; коэффициент корреляции $r = 0.9688$

Результаты корреляции $D_{(C-Br)}$ от σ^* Тафта в ряду 4-(X)-замещенных 2,6-ди-*трет*.бутилциклогекса-2,5-диен-1-онов свидетельствуют о влиянии заместителя X на гомолиз связи C-Br. Следовательно, эти константы, учитывающие влияние заместителей по индуктивному механизму, применимы для гомолитических реакций, протекающих с разрывом связи с геминальным углеродом шестичленного цикла.

Заключение

Наличие *третично*-бутильных групп в молекуле производных 2,6-ди-*трет*.бутилфенола при-

водит к изменению геометрии структур. Эти изменения характеризуются энергией стерического взаимодействия, величина которой зависит от природы заместителей.

Литература

1. А.А.Володькин, Н.М.Евтеева, Г.Е.Заиков, С.М.Ломакин, С.А.Шевцова, Вестник Казанского техн.универ., 2012, **15**, 88.
2. А.А.Володькин, Е.Б.Бурлакова, Г.Е.Заиков, В.Н.Гаинцева, С.М.Ломакин, С.А.Шевцова, Вестник Казанского техн.универ., 2012, **15**, 99.
3. А.А.Володькин, *Синтез и реакционная способность пространственно-затрудненных циклогексадиенонов*, Дис...доктор.хим.наук, Москва, МГУ, 1978.
4. В.В.Ершов, Г.А.Никифоров, А.А.Володькин «Пространственно-затрудненные фенолы», Химия, Москва, 1972, 9.
5. В.В.Ершов, А.А.Володькин, *Изв.АН СССР, ОХН*, 1963, 893.
6. L.Cohen, W.Jones, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1963, **85**, 3402.
7. M.Aroney, M.Coffield, R.Fevre, *J.Chem.Soc.*, 1964, 2954.
8. J.J.P.Stewart, *J.Mol.Mod.*, 2007, **13**, 1173.
9. И.И.Бродский, В.Д.Походенко, Н.Н.Калибачук, В.С.Куц, *ДоклАН СССР*, 1967, **172**, 122.
10. A.Sehon, M.Szwarc, *Rev.Phys.Chem.*, 1957, **8**, 439.

© **А. А. Володькин** – д-р хим. наук, проф. вед. науч. сотр. Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН; **Г. Е. Заиков** - д-р хим. наук, гл. науч. сотр., проф. Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, chembio@sky.chph.ras.ru; **С. М. Ломакин** – канд. хим. наук, зав. лаб. Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН; **Н. М. Евтеева** - канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Института биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН; **С. А. Шевцова** – канд. хим. наук, доц. каф. ТПМ КНИТУ.