

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МАКАРОВА МАРИЯ ВАЛЕНТИНОВНА

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ТАУТОМЕРИИ
ГИДРОКСИ- И КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2014

Работа выполнена на кафедре квантовой химии института химии ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Научный руководитель:

кандидат химических наук **Семенов Сергей Георгиевич**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией квантовой химии и молекулярного моделирования **Багатурьянц Александр Александрович**

(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Центр фотохимии Российской академии наук, г. Москва)

доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории оптики квантовых наноструктур **Маслов Владимир Григорьевич** (Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита состоится _____ 2015 г. в ____ на заседании диссертационного совета Д 212.232.40 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет» по адресу 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В. О., д. 41/43, Большая химическая аудитория

С текстом диссертации можно ознакомиться в Научной библиотеке им. М. Горького ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет». Диссертация и автореферат размещены на сайте <http://www.spbu.ru>

Автореферат разослан _____ 201 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Суходолов Н. Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Таутомерия является одним из важнейших явлений в химии и биологии, поскольку именно таутомерия может быть решающим фактором, определяющим скорость физико-химического процесса и его конечные продукты.

Таутомерные превращения, сопровождаемые изменением структурных и физико-химических характеристик вещества, являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Несмотря на современные возможности экспериментальных методов, изучение физико-химических свойств компонентов таутомерных систем оказывается сложной задачей. Её решению могут способствовать квантовохимические расчеты относительных энергий таутомеров, барьеров взаимопревращений, структурных параметров, дипольных и квадрупольных моментов, поляризуемостей и гиперполяризуемостей, удельного вращения поляризованного света, потенциалов ионизации и сродства к электрону, сродства к протону, энергий электронного возбуждения и других характеристик таутомерных молекул.

Большой интерес представляет квантовохимическое моделирование новых таутомерных систем и прогнозирование их физико-химических свойств, а также возможности контролируемого изменения этих свойств.

Исследуемые в настоящей работе соединения имеют применение и представляют интерес для различных отраслей промышленности, медицины и органического синтеза. Ввиду того, что таутомерные превращения этих соединений изучены недостаточно или вообще не были исследованы ранее, представляется актуальным изучение физико-химических особенностей, сопровождающих такие превращения.

Цель работы. Основной целью работы являлось квантовохимическое исследование структурных, энергетических и физико-химических характеристик компонентов таутомерных систем в газовой фазе и в растворе.

С помощью наиболее популярных функционалов DFT и модели поляризуемого континуума (PCM) для ряда гидроксид- и карбонилсодержащих соединений решаются следующие задачи:

1. Вычислить и сопоставить структурные и электронные характеристики таутомерных ароматических и хиноидных форм ванилина, взаимопревращающихся вследствие межмолекулярного обмена протонами.
2. Рассчитать структурные параметры и потенциалы ионизации таутомерных ароматических и хиноидных восстановленных форм антрахинона в газовой фазе и водном растворе.
3. Дать количественное описание протон-акцепторных свойств малополярных и цвиттер-ионных таутомеров 4,5-дигидроксипроизводного «протонной губки».

- Оценить возможность использования цвиттер-ионных таутомеров в качестве нелинейно-оптических сред, генерирующих вторую гармонику.
4. Выполнить расчеты «вырожденных» таутомерных систем, характеризуя их хиральные компоненты расчетными величинами удельного вращения поляризованного света.
 5. Исследовать прототропную таутомерию бульваленола и соответствующего кетона, сочетающуюся с обратимыми перегруппировками его полициклической системы. Рассчитать изменение барьеров этих перегруппировок вследствие переноса протона или его полного отрыва.
 6. Осуществить компьютерное моделирование таутомерных систем с осциллирующими связями в центральном циклогекса-1,3,5-триеновом фрагменте.
 7. Рассчитать относительные энергии полициклических 1,2,3-оксадиазолов и соответствующих диазокарбонильных таутомеров, а также энергетические барьеры их взаимопревращений.
 8. Исследовать «вырожденную» таутомерию гипотетических аддуктов дедигидробульвалена и фурана в сочетании с валентной перегруппировкой полициклической системы. Определить структуры промежуточных продуктов реакций и рассчитать энергетические барьеры таутомерных превращений.

Методы исследования. Исследования выполнены квантовохимическими методами теории функционала плотности (DFT) с использованием компьютерной программы GAUSSIAN. Учет влияния растворителя осуществлялся в рамках модели поляризующегося континуума (PCM).

Научная новизна. Для ряда гидроксид- и карбонилсодержащих соединений впервые выполнены квантовохимические расчеты разнообразных физико-химических характеристик в газовой фазе и в растворах. Впервые показана возможность осцилляции длин связей в центральном циклогекса-1,3,5-триеновом фрагменте полициклических систем вследствие их таутомерных превращений. Предложен квантовохимический критерий, отличающий «протонные губки» от других оснований Брэнстеда.

Практическая значимость. Показана эффективность современных квантовохимических методов в исследовании таутомерных систем. Предсказаны химические соединения с высокими гиперполяризуемостями, перспективные для создания нелинейных оптических сред, генерирующих вторую гармонику лазерного излучения.

Степень достоверности. Высокая степень достоверности полученных результатов подтверждена квантовохимическими расчетами структуры и физико-химических свойств ряда химических соединений, для которых имеются надежные экспериментальные данные.

Личный вклад автора. Все квантовохимические расчеты, результаты которых представлены в диссертации, выполнены автором самостоятельно.

Положения, выносимые на защиту.

1. Сопоставление физико-химических характеристик таутомерных форм ванилина, в частности, потенциалов ионизации и сродства к электрону в газовой фазе и водном растворе.
2. Оценка протон-акцепторных свойств малополярных и цвиттер-ионных таутомеров 4,5-дигидроксипроизводного «протонной губки» в газовой фазе и растворе, а также эффективности генерации ими второй гармоники лазерного излучения.
3. Изменение энергетических барьеров перегруппировок бульваленола вследствие переноса протона и его полного отрыва от молекулы.
4. Структуры гипотетических циклогекса-1,3,5-триеновых производных с осциллирующими связями в центральном цикле.
5. Удельное вращение поляризованного света как единственная отличительная характеристика «вырожденных» таутомеров.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены на 5 научных конференциях.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 статей в журналах из списка ВАК и 5 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 151 странице и состоит из введения, девяти глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 48 рисунков, 54 таблицы и 180 библиографических ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе изложены общие представления о явлении таутомерии. Приведено современное определение понятия «таутомерия», дан краткий исторический обзор, позволяющий проследить основные изменения концепции таутомерии начиная с 1885 года, когда впервые был использован термин «таутомерия». Несмотря на более чем вековую историю, исследование таутомерных систем остается нетривиальной задачей, порой нерешаемой из-за отсутствия сведений о структуре и свойствах конкретных компонентов этих систем. Отмечаются противоречия и спорные вопросы, касающиеся понятия о «вырожденной» таутомерии.

Вторая глава представляет собой обзор экспериментальных и теоретических исследований физико-химических особенностей конкретных молекулярных систем. Охватить все многообразие таутомерных систем невозможно, поэтому диссертационное исследование ограничено рассмотрением некоторых гидрокси- и карбонилсодержащих соединений. В

известных экспериментальных работах описывается небольшой набор физико-химических свойств преобладающих компонент таутомерных систем, определяемый условиями и методом проведения исследования. В теоретических работах прослеживается отсутствие комплексного подхода при изучении рассматриваемых соединений, не принимается во внимание возможность существования различных таутомерных форм, а также отсутствует учет влияния эффектов растворителя на структурные и физико-химические характеристики соединений.

Третья глава состоит из двух разделов. В первом разделе обсуждаются методы теории функционала плотности и их эффективность по сравнению с неэмпирическими методами квантовой химии, которые могут давать ошибочные представления о структурах ароматических систем, родственных рассматриваемым в диссертационной работе.

Таутомерные превращения исследуемых систем носят непростой характер, в них сочетаются различные типы таутомерии (прототропная, валентная, кольчато-цепная), взаимное превращение ароматической системы в хиноидную и хиноидной в ароматическую, конформационные преобразования, ионизация. Изменение структурных и физико-химических особенностей гидроксид- и карбонилсодержащих систем, обусловленных этими процессами и влиянием растворителя, изучены методами теории функционала плотности с помощью компьютерной программы GAUSSIAN и модели поляризуемого континуума (PCM), краткое описание функциональных возможностей которых изложено в этом же разделе.

Выбор конкретных функционалов, а именно гибридных функционалов B3LYP, PBE0 и M06-2X, а также корреляционно-согласованного базисного набора cc-pVTZ обусловлен согласием результатов расчетов с экспериментальными данными.

Во втором разделе главы изложены квантовохимические подходы к описанию физико-химических характеристик вещества: дипольного и квадрупольных моментов, поляризуемостей и гиперполяризуемостей, потенциалов ионизации, сродства к электрону, сродства к протону и других. Потенциал ионизации (ПИ) и сродство к электрону вычисляются как разности полных энергий частицы и соответствующего иона. Например, «вертикальный» ПИ определяется по формуле:

$$I^v(X) = E^v(X^+) - E(X) \quad (1)$$

Такой подход обеспечивает соответствие расчетных и экспериментальных значений ПИ, в то время как оценка сольватационного эффекта по сдвигу орбитальных энергий $\Delta\epsilon_{N/2}$ дает неприемлемые результаты (таблица 1).

Таблица 1. «Вертикальный» (Γ^v) и «адиабатический» (Γ^a) ПИ фенола в вакууме (Γ_{vac}) и в адипонитриле (Γ_{solv}), вычисленные без учета «нулевых» колебаний атомных ядер, эВ

Метод	Γ^v_{vac}	Γ^a_{vac}	Γ^v_{solv}	Γ^a_{solv}	$\Delta\Gamma^v$
ВЗЛР	8.45	8.25	7.50	5.99	0.95
Эксперимент	8.70	8.51	7.65	–	1.05

Примечание. Сдвиг орбитальных энергий при переходе из газовой фазы в раствор составляет 0.07 эВ.

Описана также процедура расчета «вертикального» сродства к протону (VPA) – нового критерия для оценки кинетической основности веществ. Величина VPA отождествляется с разностью энергий равновесной структуры основания и неравновесной структуры сопряженной кислоты, в которой сохранены структурные параметры основания, но положение подвижного протона отвечает условному минимуму энергии.

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов квантовохимических расчетов структурных и физико-химических свойств молекулярных форм ванилина. В ней впервые изложены особенности различных конформеров *n*- и *o*-хиноидных таутомерных форм ванилина, рассмотрено влияние поляризующейся среды (воды) на соотношение энергий пятнадцати бензоидных и хиноидных форм, а также на их физико-химические свойства. На рисунке 1 изображены наиболее энергетически выгодные конформеры каждой из таутомерных форм ванилина.

Результаты расчетов указывают на энергетическую предпочтительность бензоидной формы (Z)-B1, которая стабилизирована внутримолекулярной водородной связью. Энергия этой связи невелика: 4.3 ккал/моль (ВЗЛР) или 4.5 ккал/моль (M06-2X).

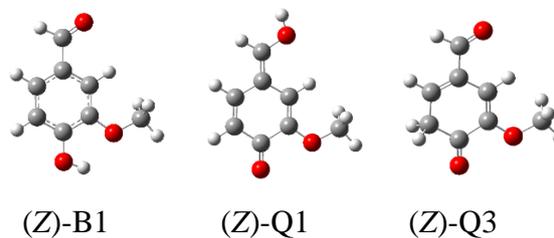


Рисунок 1. Наиболее энергетически выгодные конформеры бензоидной и хиноидных форм ванилина

Для разрыва внутримолекулярной водородной связи в молекуле (Z)-B1 необходимо преодолеть энергетический барьер высотой 7.5 ккал/моль (ВЗЛР) или 7.2 ккал/моль (M06-2X).

Энергии оптимальных *n*-хиноидной (Z)-Q1 и *o*-хиноидной (Z)-Q3 форм в свободном состоянии превышают энергию (Z)-B1 более чем на 21 ккал/моль. В водном растворе вследствие взаимной поляризации молекулы и растворителя эта разность уменьшается (таблица 2).

Таблица 2. Относительные энергии молекулярных форм ванилина в вакууме (ΔE_{vac}) и в воде (ΔE_{aq}), ккал/моль

Молекула	ΔE_{vac}		ΔE_{aq}	
	B3LYP	M06-2X	B3LYP	M06-2X
(Z)-B1	0.0	0.0	0.0	0.0
(Z)-Q1	21.6	23.5	14.7	17.6
(Z)-Q3	21.2	23.1	18.6	20.6

Содержание *n*-хиноидной формы очень мало, но она обладает более сильными нуклеофильными и электрофильными свойствами, о чем свидетельствуют меньшие расчетные значения потенциалов ионизации и бóльшие величины сродства к электрону (таблицы 3, 4). Экспериментальное значение «вертикального» ПИ 8.51 эВ (ФЭС) достаточно близко к расчетным потенциалам ионизации доминирующей формы (Z)-B1.

Таблица 3. Энергии «вертикального» (I^v) и «адиабатического» (I^a) отрыва электрона в вакууме (I_{vac}) и в воде (I_{aq}), вычисленные без учета и с учетом (числа в скобках) «нулевых» колебаний атомных ядер, эВ

Молекула	I^v_{vac}		I^a_{vac}		I^a_{aq}	
	B3LYP	M06-2X	B3LYP	M06-2X	B3LYP	M06-2X
(Z)-B1	8.28	8.57	8.04 (8.03)	8.28 (8.27)	6.03 (6.02)	6.33 (6.33)
(Z)-Q1	7.75	8.02	7.53 (7.54)	7.74 (7.74)	5.68 (5.68)	5.93 (5.94)
(Z)-Q3	8.46	8.74	8.21 (8.17)	8.43 (8.40)	6.29 (6.30)	6.39 (6.39)
PhOH	8.45	8.70	8.25 (8.25)	8.46 (8.46)	6.04 (6.03)	–

Примечание. Сдвиг орбитальных энергий при переходе из газовой фазы в раствор не превышает 0.01 эВ.

Таблица 4. Энергии «вертикального» (A^v) и «адиабатического» (A^a) сродства к электрону в вакууме (A_{vac}) и в воде (A_{aq}), вычисленные без учета и с учетом (числа в скобках) «нулевых» колебаний атомных ядер, эВ

Молекула	A^v_{vac}		A^a_{vac}		A^a_{aq}	
	B3LYP	M06-2X	B3LYP	M06-2X	B3LYP	M06-2X
(Z)-B1	-0.20	-0.25	0.04 (0.16)	0.03 (0.14)	2.20 (2.30)	2.19 (2.29)
(Z)-Q1	0.27	0.27	0.68 (0.81)	0.72 (0.85)	2.45 (2.55)	2.71 (2.83)
(Z)-Q3	0.62	0.48	0.88 (0.99)	0.78 (0.88)	2.62 (2.69)	2.68 (2.77)

Для оценки эффекта межмолекулярной водородной связи на величину ПИ выполнены расчеты комплексов ванилина с водой. Один из таких комплексов представлен на рисунке 2. В приближении поляризующегося континуума (PCM) «адиабатический» ПИ аквакомплекса (E)-B2·H₂O в водной среде лишь на 0.13 эВ отличается от значения, полученного без учета межмолекулярной водородной связи в явном

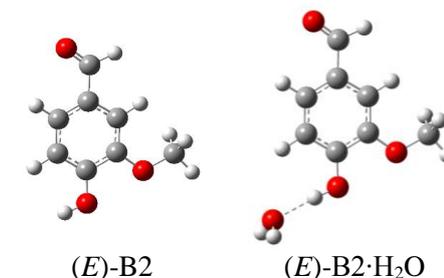


Рисунок 2. Конформер бензоиндой формы ванилина (E)-B2 и его аквакомплекс

виде, хотя в вакууме расчетный эффект водородной связи достигает 0.49 эВ (таблица 5).

Таблица 5. Вычисленные «адиабатические» потенциалы ионизации в вакууме и в водном растворе, эВ

Молекула или комплекс	I_{vac}^a	I_{aq}^a
(E)-B2	7.88	6.05
(E)-B2·H ₂ O	7.39	5.92

Примечание. Поправки на «нулевые» колебания к величине I^a не превосходят 0.01 эВ.

Таблица 6. Расчетные значения дипольных моментов молекулярных форм ванилина в вакууме (μ_{vac}) и в воде (μ_{aq}), Д

Молекула	μ_{vac}		μ_{aq}	
	B3LYP	M06-2X	B3LYP	M06-2X
(Z)-B1	2.90	2.46	3.83	3.13
(Z)-Q1	7.37	7.27	12.17	11.32
(Z)-Q3	1.36	1.61	2.85	2.74

поверхности металлов выше за счет больших дипольных моментов.

Вместе с тем более высокая реакционная способность и большая мягкость *n*-хиноидных форм, усиленные поляризующейся средой, способствуют и химической адсорбции. В водном растворе мягкость таутомера (Z)-Q1 на 30% (M06-2X) или 19% (B3LYP) больше мягкости таутомера (Z)-B1.

Квантовохимический расчет электрооптических свойств молекулярных форм ванилина показал, что гиперполяризуемость *n*-хиноидных таутомеров ниже, чем бензоидных таутомеров, а бензоидные таутомеры по гиперполяризуемости превосходят молекулу *m*-нитроанилина (таблица 7).

Таблица 7. Главные значения тензора поляризуемости (α_{xx} , α_{yy} , α_{zz}), среднее значение поляризуемости (α_{av}), норма вектора гиперполяризуемости ($|\mathbf{b}|$), его проекция (b_{μ}) и норма вектора дипольного момента ($|\boldsymbol{\mu}|$), вычисленные методом M06-2X, а. е.

Молекула	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{av}	$ \mathbf{b} $	b_{μ}	$ \boldsymbol{\mu} $
<i>m</i> -NA	117	105	44	89	343	-303	2.22
(Z)-B1	127	124	54	102	762	-753	0.97
(Z)-Q1	169	108	54	110	364	-77	2.86
(Z)-Q3	123	118	57	99	433	418	0.64

Примечание. *m*-NA – *m*-нитроанилин.

Расчеты длин волн и сил осцилляторов разрешенных $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в электронных спектрах таутомеров ванилина свидетельствуют об отсутствии

Таким образом, модель РСМ позволяет учесть 73% сольватационного эффекта. Более сильные нуклеофильные и электрофильные свойства *n*-хиноидных форм ванилина, наряду с большими значениями дипольных моментов (таблица 6) объясняют повышение антикоррозийной способности ванилина при увеличении температуры. Действительно, чем выше температура, тем выше содержание *n*-хиноидных форм ванилина, физическая адсорбция которых к

максимумов поглощения в видимой области спектра (то есть о сохранении прозрачности ванилина при прототропной таутомерии) и батохромном сольватационном эффекте. Расчетные спектры бензоидных форм удовлетворительно согласуются с экспериментальными спектрами растворов ванилина.

Пятая глава посвящена результатам квантовохимического исследования методом ВЗLYP структурных и электронодонорных свойств восстановленных форм антрахинона. При варьировании структурных параметров свободной молекулы 9,10-дигидроксиантрацена получены четыре минимума энергии, соответствующие различным конформерам, разность энергий которых не превышает 1 ккал/моль. На рисунке 3 представлен наиболее выгодный конформер 9,10-дигидроксиантрацена (I). В случае таутомерного ему 9-гидроксиантрона центральные циклы двух возможных конформеров содержат четырехкоординационный атом углерода, и фениленовые фрагменты некомпланарны. В силу содействия эффекта отталкивания неподеленных электронных пар гидроксильного атома кислорода от π -электронной системы и эффекта втягивания в нее протона энергия конформера (II) на 3 ккал/моль ниже энергии другого конформера. Известная экспериментальная разность конформационных энергий 4 ккал/моль (ЯМР).

Расчеты предсказывают различное соотношение энергий таутомерных молекул: в газовой фазе $E(I) > E(II)$ на 3 ккал/моль, в растворе $E(I) < E(II)$ на 3 ккал/моль.

Потенциал ионизации доминирующего в вакууме конформера (II), как «вертикальный» 8.72 эВ, так и «адиабатический» 8.54 эВ на 2.1 эВ превосходит

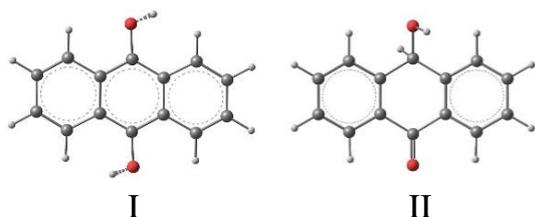


Рисунок 3. Энергетически выгодные конформеры 9,10-дигидроксиантрацена и 9-гидроксиантрона

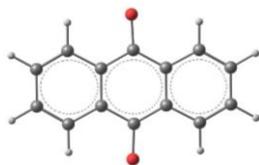


Рисунок 4. Дианион 9,10-дигидроксиантрацена (III)

потенциалы ионизации конформеров 9,10-дигидроксиантрацена (таблица 8). Разность ПИ таутомеров 2.1 эВ сохраняется в водном растворе. Молекулы (I) и (II) в воде характеризуются адиабатическими потенциалами ионизации 4.67 и 6.75 эВ. Протолитическая диссоциация обоих таутомеров дает дианион (III), представленный на рисунке 4, отрыв электрона от дианиона (III) или захват электрона молекулой антрахинона – анион-радикал (IV).

Таблица 8. Энергии отрыва электрона в вакууме (I_{vac}^a) и в воде (I_{aq}^a), вычисленные с учетом «нулевых» колебаний атомных ядер, эВ

Молекула или ион	I_{vac}^a	I_{aq}^a
I	6.45	4.67
II	8.54	6.75
III	-1.80	2.50
IV	1.59	3.42

Эффекты взаимодействия молекул и молекулярных ионов с поляризующейся средой (водой) столь велики, что ни количественная, ни качественная оценка электронодонорных свойств и соотношения таутомеров восстановленных форм антрахинона без их учета не возможна. В частности, для водного раствора получено многократное уменьшение разности потенциалов ионизации 9,10-дигидроксиантрацена и его анион-радикала.

Шестая глава содержит результаты квантовохимических расчетов методом РВЕ0 структурных и энергетических характеристик (таблица 9), электрооптических свойств 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина (рисунок 5), а также оценку его эффективности в качестве протонной губки.

Расчеты подтверждают наблюдаемую экспериментально энергетическую

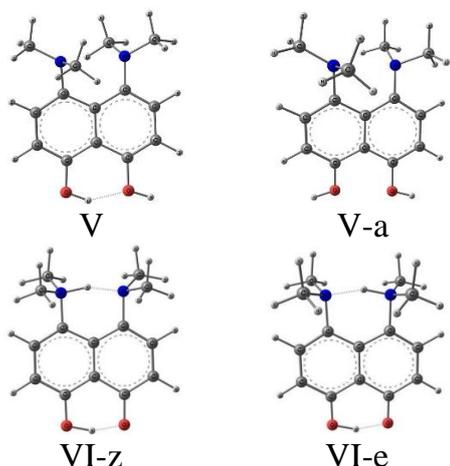


Рисунок 5. Малополярные и цвиттер-ионные формы 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина

предпочтительность цвиттер-ионной таутомерной формы в конденсированной среде и свидетельствуют о преобладании малополярных форм в газовой фазе.

Для свободных цвиттер-ионных таутомеров (VI-e) и (VI-z) предсказаны высокие первые гиперполяризуемости (таблица 10), которые превосходят первые гиперполяризуемости известных нелинейно-оптических материалов (*m*-нитроанилина и ванилина).

Таблица 9. Дипольные моменты (μ , Д) и относительные энергии (ΔE , ккал/моль) молекул в газовой фазе и в ацетонитриле

Молекула	μ_{vac}	μ_{acn}	ΔE_{vac}	ΔE_{acn}
V	3.00	4.46	0.0	6.4
V-a	0.91	1.35	6.9	12.6
VI-z	13.86	19.72	1.9	0.0
VI-e	13.64	19.40	2.0	0.1

Таблица 10. Главные значения тензора поляризуемости, среднее значение поляризуемости, норма вектора гиперполяризуемости и его проекция, а. е.

Молекула	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{av}	$ \mathbf{b} $	b_μ
VI-e	232	214	101	183	980	978
VI-z	232	215	101	183	973	972
<i>m</i> -NA	122	105	44	90	396	-374

Оказалось, что традиционного расчета сродства к протону (АРА) недостаточно, поскольку оно характеризует лишь термодинамическую основность соединений, тогда как для оценки эффективности вещества как «протонной губки» необходим учет и кинетической основности. Поэтому, во-первых, было предложено различать «вертикальное» VPA сродство к протону, во-вторых, кинетическую основность оценивать на основании разности величин АРА и VPA. Методика расчета последней описана в третьей главе. Для отнесения основания Брэнстеда к «протонным губкам» необходимо достаточно большая разность АРА и VPA (таблица 11).

Таблица 11. «Адиабатическое» с учетом нулевых колебаний и «вертикальное» сродство к протону, ккал/моль

Молекула	АРА	VPA	АРА–VPA
V	260	241	19
VI-z	263	251	12
VII	255	235	20
VIII	245	241	4

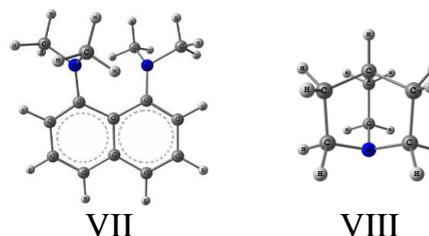


Рисунок 7. 1,8-бис(диметиламино)нафталин (VII) и хинуклидин (VIII)

Согласно данным таблицы хинуклидин (рисунок 7) является обычным сильным основанием, соединение (VII) – эффективной «протонной губкой», а по способности проявления свойства «протонной губки» 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталин (VI-z) уступает соединению (VII).

Седьмая глава посвящена обсуждению проблемы «вырожденной» таутомерии. Классические примеры «вырожденной» таутомерии, например, перемещение подвижного водорода в молекуле 3-гидроксипроп-2-ен-1-оля или валентные перегруппировки бульвалена противоречат самой концепции таутомерии, поскольку внутримолекулярные реакции в этих системах в действительности не сопровождаются взаимопревращением структурных изомеров. Они представляют собой операции симметрии. Истинно «вырожденной» таутомерией мы признаем взаимопревращение хиральных молекул, которые являются оптическими изомерами.

Примерами «вырожденной» прототропной и «вырожденной» валентной таутомерии служит взаимопревращение молекул (\pm) -(IX) или (\pm) -(X) с удельным вращением $[\alpha]_D \pm 156$ или ± 51 град·см³/(г·дм), вычисленным методом M06-2X/сс-pVTZ. Расчетные величины энергии активации таутомерных переходов E_{a} для них составляют 0.3 и 12.2 ккал/моль соответственно. Знаки (+) и (–) приписаны на основании рассчитанных величин удельного вращения поляризованного света с длиной волны 589 нм.

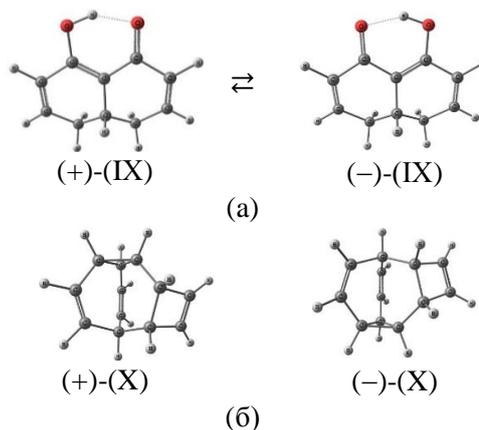


Рисунок 8. «Вырожденная» прототропная (а) и «вырожденная» валентная (б) таутомерии

Термин «вырожденная» таутомерия, применяемый в случае быстрого обратимого взаимопревращения энантиомеров, не является синонимом термина «рацемизация». В отличие от «вырожденной» таутомерии, требующей сохранения энергии молекулы, рацемизация энантимерно чистого вещества понижает его свободную энергию на величину $\Delta G^0 = -RT \ln 2$, то есть на -0.4 ккал/моль при комнатной температуре.

Глава завершается исследованием «квазивырожденной» таутомерии на примере монодейтерированного барбаралона-*d*. Можно различать «квазивырожденную» таутомерию хиральных изотопомеров (рисунок 9) и «квазивырожденную» таутомерию ахиральных изотопомеров (рисунок 10).

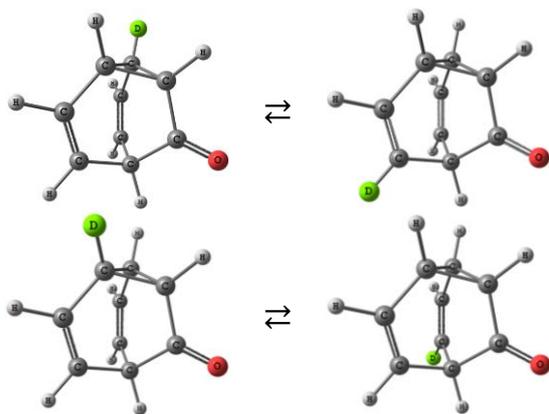


Рисунок 9. «Квазивырожденная» таутомерия хиральных изотопомеров барбаралона-*d*

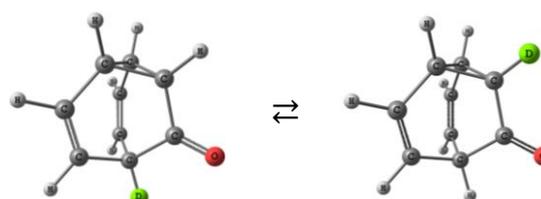


Рисунок 10. «Квазивырожденная» таутомерия ахиральных изотопомеров барбаралона-*d*

Неоднозначность в определении симметрии молекулы барбаралона не влечет неоднозначности ее термодинамических характеристик. «Энтропия симметрии» осциллирующей структуры $S_{\text{sym}} = -R \ln \sigma$ при увеличении числа симметрии (т.е. числа физически реализуемых операций симметрии) от $\sigma = 1$ до $\sigma = 2$ компенсируется «энтропией смешения» $S_{\text{mix}} = -R \sum W_i \ln W_i$, где суммирование производится по N состояниям, связанных внутримолекулярной перегруппировкой, заселенности состояний $W_i = 1/N$ и $N = 2$.

Вычисленная методом PBE0/сс-pVTZ разность энергий молекул изотопомеров барбаралона-*d* обусловлена изменением частот нормальных колебаний и не превышает 0.16 ккал/моль. Расчетная разность энтальпий для «квазивыврожденных» ахиральных изотопомеров $\Delta H = 0.09$ ккал/моль согласуется с экспериментальным значением 0.11 ккал/моль.

Восьмая глава посвящена рассмотрению таутомерии производных бульвалена. Методом PBE0/сс-pVTZ определены структурные параметры и дипольные моменты четырех таутомеров гидроксibuльвалена и двух кетонов, превращающихся друг в друга вследствие прототропной таутомерии и перегруппировки по Коупу с миграцией трехатомного цикла. Доминирующий таутомер – кетон (рисунок 11), в котором трехатомный цикл сопряжен с карбонильной группой. Его энергия на 13.2 ккал/моль ниже энергии оптимального гидрокситаутомера.

Ионизация этого гидрокситаутомера и соответствующего кетона основанием Брэнстеда понижает расчетную энергию активации перегруппировки по Коупу в среднем на 8 ккал/моль (до 4.4 ккал/моль), что согласуется с экспериментально наблюдаемым ускорением процесса изомеризации в щелочной среде.

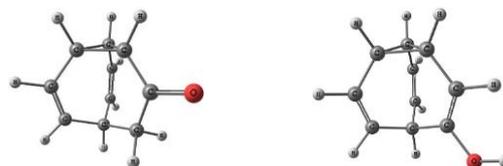


Рисунок 11. Доминирующий кетон и оптимальный гидроксibuльвален

Примером определяющей роли таутомерии в химических процессах служит реакция дегидробромирования бромбульвалена алкоголятом калия в фуране. Квантовохимические расчеты, выполненные методом M06-2X/сс-pVTZ, дополнили теоретические представления о механизме этой реакции и сопутствующих структурных перегруппировках. Во-первых, установлена структура дедигидробульвалена $C_{10}H_8$ – гипотетического интермедиата реакции. Вопреки имеющимся представлениям о структуре дедигидробульвалена как структуре напряженного ацетилена (XI-a), показано, что более глубокому минимуму энергии (таблица 12) отвечает напряженный аллен (XI-c), представленный на рисунке 12.

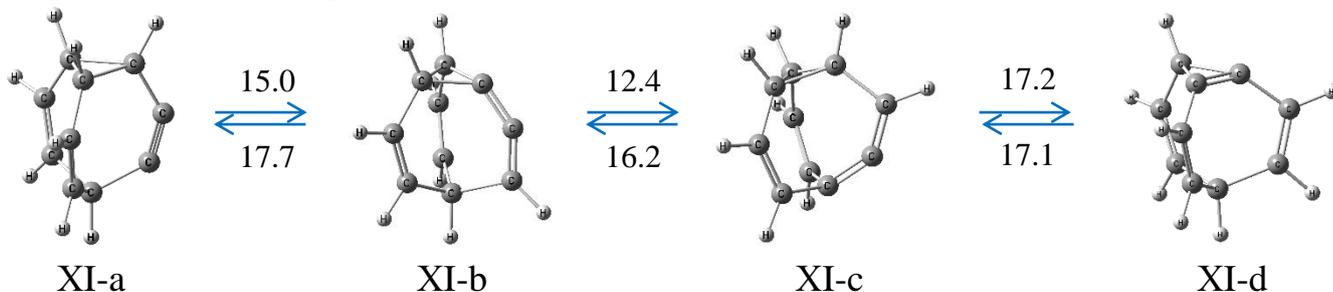


Рисунок 12. Таутомерные формы дедигидробульвалена с расчетными барьерами перегруппировок (ккал/моль)

Рассчитанные структуры гипотетических таутомеров дедигидробульвалена $C_{10}H_8$ характеризуются симметрией C_s и отличными от 180° валентными углами при тройной связи и в алленовых фрагментах. Напряженность изогнутого ацетиленового мостика проявляется в величине дипольного момента 2.28 Д. Вследствие высокой реакционной способности напряженные структуры (XI) тримеризуются или вступают в реакцию с фураном, используемым в качестве растворителя.

Во-вторых, установлена оптимальная структура аддукта дедигидробульвалена с фураном. Известно, что в условиях кислотного катализа наблюдается гладкая перегруппировка аддукта в тетрациклический бульваленофенол (рисунок 13). Действительно в этой реакции расчетное понижение энергии очень велико (47.4 ккал/моль).

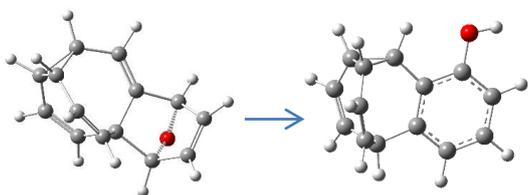


Рисунок 13. Оптимальный аддукт дедигидробульвалена с фураном (слева) и бульваленофенол (справа)

Таблица 12. Относительные энергии ΔE (ккал/моль) и дипольные моменты μ (Д) таутомеров дедигидробульвалена в газовой фазе и DMSO

Таутомер	ΔE_{vac}	μ_{vac}	ΔE_{DMSO}	μ_{DMSO}
XI-a	6.6	2.28	5.4	3.15
XI-b	3.9	1.37	3.6	1.91
XI-c	0.0	1.83	0.0	2.62
XI-d	0.1	1.32	0.5	1.89

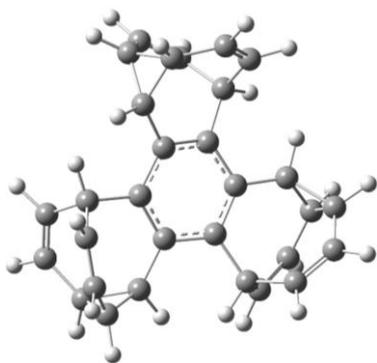


Рисунок 14. Пример дедигидробульвалена

Исследование флуктуирующего тримера дедигидробульвалена (рисунок 14) не выявило наличия в нем циклогексатриеновой структуры и свидетельствует об ароматическом характере центрального цикла.

В девятой главе обсуждаются результаты исследования таутомерных взаимопревращений α -дiazокарбонильных соединений и 1,2,3-оксадиазолов. На примере простой таутомерной системы (рисунок 15) протестированы наиболее популярные гибридные функционалы DFT. Наилучшего согласия с экспериментально установленной разницей энергий таутомеров (XII-a) и (XII-b) в 1 ккал/моль для свободных молекул удалось достичь при использовании метода M06-2X. Известно, что в полярном растворителе доминирует таутомер (XII-b). Это также согласуется с результатами расчета (таблица 13).

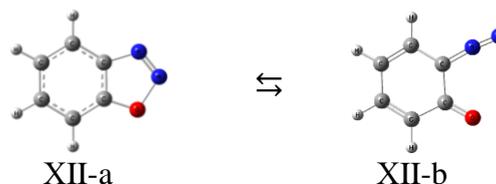


Рисунок 15. Бензо-1,2,3-оксадиазол (XII-a) и 6-дiazоциклогекса-2,4-диен-1-он (XII-b)

Таблица 13. Энергия таутомера (XII-a) относительно энергии таутомера (XII-b), ккал/моль

Среда	B3LYP	PBE0	wB97X-D	M06-2X
Газовая фаза	-0.5 (-1.1)	4.7 (4.2)	3.0 (2.4)	1.7 (1.0)
<i>n</i> -Гексан	-1.4	3.8	2.0	0.7
Метанол	-3.3	2.0	0.0	-1.5
Дихлорметан	-2.9	2.4	0.5	-1.0

Примечание. В скобках – энергия, вычисленная с использованием диффузных функций aug-cc-pVTZ.

Для гипотетических структур (рисунок 16) подтверждено обратимое превращение двойных и ординарных циклогекса-1,3,5-триеновых связей в полуторные связи. Последовательное образование одного, двух и трех 1,2,3-оксадиазольных циклов в трис- α -диазокарбонильном соединении (XIII-a) влечет повышение энергии на 3.1, 2.6 и 1.7 ккал/моль. При этом равновесные длины трех относительно коротких связей центрального цикла убывают (1.360 \rightarrow 1.353 \rightarrow 1.347 \rightarrow 1.342 Å), а трех относительно длинных связей возрастают (1.448 \rightarrow 1.455 \rightarrow 1.463 \rightarrow 1.470 Å). В таутомере (XIII-d) с относительной энергией 7.4 ккал/моль достигается отчетливо выраженная циклогекса-1,3,5-триеновая структура с разностью равновесных длин 0.128 Å. В бензоидном таутомере (XIII-a) альтернирование меньше (0.088 Å).

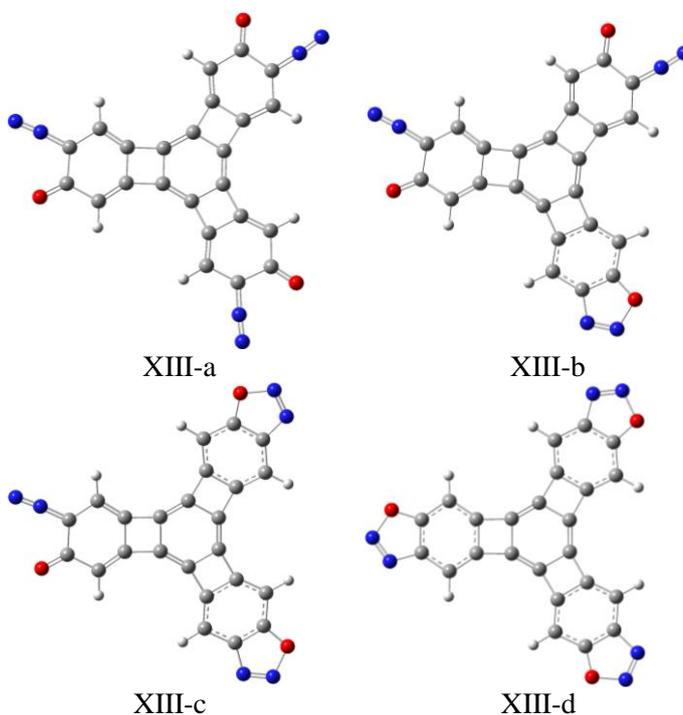


Рисунок 16. Осцилляция длин связей в гипотетическом циклогекса-1,3,5-триене, Å

Результаты квантовохимических расчетов методом PBE0/cc-pVTZ свидетельствуют о возможности существования молекул нафто[2,3-d:6,7-d']бис(1,2,3-оксадиазола) и антро[2,3-d:7,8-d']бис(1,2,3-оксадиазола), изображенных на рисунке 17, в газовой фазе и в апротонных растворителях. При раскрытии одного из двух гетероциклов молекул (XIV-a) или (XV-a) энергия повышается на 11 ккал/моль в вакууме и на 7 ккал/моль в дихлорметане. Взаимодействие неполярных молекул (XIV-a,b) и (XV-a,b) с растворителем не приводит к их дипольной поляризации, но существенно влияет на квадрупольные моменты. Раскрытие двух гетероциклов в молекулах сопровождается увеличением по абсолютной величине двух компонент тензора

квадрупольного момента, отвечающих главным осям x и y , и уменьшением поперечной компоненты, отвечающей главной оси z ортогональной плоскости молекулы (таблица 14).

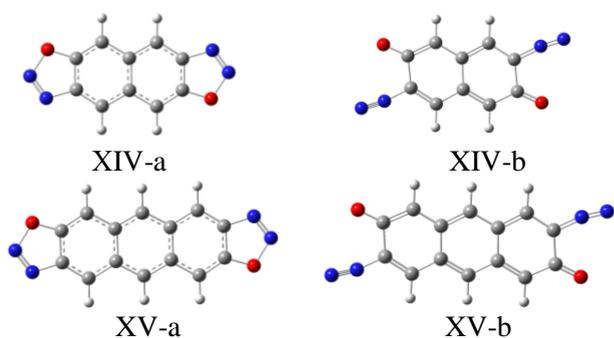


Рисунок 17. Нафто[2,3-d:6,7-d']бис(1,2,3-оксадиазол), антро[2,3-d:7,8-d']бис(1,2,3-оксадиазол) и их цвиттер-ионы

Таблица 14. Главные значения тензора квадрупольного момента молекул, $D \cdot \text{Å}$

Оси	XIV-a	XIV-b	XV-a	XV-b
В вакууме				
x	-70.05	-98.76	-98.65	-47.66
y	46.49	87.07	67.51	33.70
z	23.56	11.69	31.13	13.95
В среде дихлорметана				
x	-90.71	-133.62	-130.72	-54.24
y	60.50	120.58	88.87	37.07
z	30.21	13.04	41.84	17.17

Характер изменения квадрупольного момента молекулярного иона при переносе его из вакуума в конденсированную среду в общем случае без квантовохимического расчета предсказать трудно. Ориентация молекул, окружающих, например, ион $(XIX)^{2+}$ (рисунок 18), определяется преимущественно кулоновским полем этого иона, не оптимальна по отношению к тензору квадрупольного момента Q и может вести как к увеличению нормы $\|Q\|$, так и её уменьшению.

В рассматриваемом случае незаряженных α -дiazокарбонильных соединений (таблицы 14, 15) зарядовая анизотропия в поляризующейся среде увеличивается. Увеличению $\|Q\|$ способствует поляризуемость фрагментов, включающих сопряженные карбонил и diazo-группу и имеющих структуры, промежуточные между $^-N=N^+=CR'-CR''=O$ и $N\equiv N^+-CR'=CR''-O^-$.

Таблица 15. Главные значения тензора квадрупольного момента Q и его норма $\|Q\|$, $D \cdot \text{Å}$

Величина	XVI	XVII	XVIII	$(XIX)^{2+}$
В вакууме				
Q_{xx}	32.7	-26.6	17.8	-7.9
Q_{yy}	-60.1	-10.2	-44.4	81.4
Q_{zz}	27.4	36.8	26.6	-73.5
$\ Q\ $	73.7	46.6	54.8	109.9
В дихлорметане				
Q_{xx}	44.3	-32.1	20.5	-12.1
Q_{yy}	-75.3	-11.7	-52.5	73.9
Q_{zz}	31.0	43.8	32.0	-61.8
$\ Q\ $	92.7	55.6	64.9	97.1

квадрупольного момента дикатиона $(XIX)^{2+}$, в котором карбонильные группы отсутствуют, напротив, уменьшается (таблица 15) по упомянутым выше причинам.

Положительный заряд (таблица 16) diaзометиленовой группы отражает ее электронодонорные свойства, а отрицательный заряд карбонильной группы – ее электроакцепторные свойства.

Заряд атома кислорода соответствует высокой степени полярности связи CO. Реактивное поле растворителя дополнительно поляризует химические связи, усиливает донорно-акцепторное взаимодействие атомов и атомных групп в рассматриваемых соединениях и увеличивает таким образом норму тензора квадрупольного момента centrosymmetricной молекулы.

Таблица 16. Атомные заряды q_A , а.е.

Атом	XVI	(XVI) ⁻	XVII	(XIX) ²⁺
В вакууме				
N ^π	-0.02	-0.14	-0.08	0.16
N ^π /N	0.24	0.14	-0.07	0.32
C ^N	-0.12	-0.08	0.03	-0.04
O (=C)	-0.30	-0.35	-0.28	-0.22
O (-C)	-	-0.37	-0.03	-0.19
C (=O)	0.25	0.19	0.28	0.30
C (-O)	-	0.11	0.15	0.32
В дихлорметане				
N ^π	-0.01	-0.08	-0.10	0.11
N ^π /N	0.35	0.28	-0.09	0.45
C ^N	-0.10	-0.10	0.09	0.02
O (=C)	-0.41	-0.46	-0.37	-0.33
O (-C)	-	-0.51	-0.04	-0.24
C (=O)	0.35	0.30	0.41	0.44
C (-O)	-	0.08	0.25	0.47
δ	0.02	0.00	0.02	0.04

Примечание. δ – Средняя ошибка величины атомного заряда.

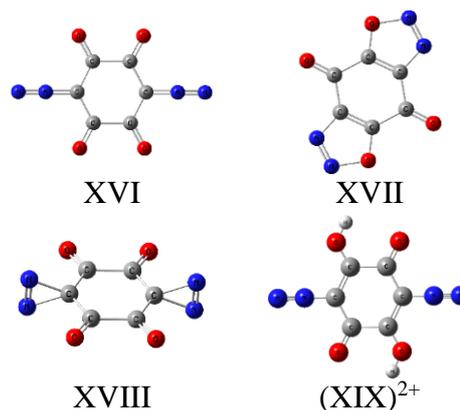


Рисунок 18. Структуры молекул (XVI)-(XVIII) и дикатиона (XIX)²⁺

Выполненные в настоящей работе расчеты свидетельствуют, что квадрупольные моменты наряду с атомными зарядами (определение которых в случае неплоских молекул не всегда корректно) могут служить полезными характеристиками centrosymmetricных молекул и ионов, отражающими их структуру, анизотропию внутримолекулярного распределения электрических зарядов и эффекты взаимодействия с неоднородным реактивным полем поляризующейся среды.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Квантовохимическими методами определены структурные параметры, относительные энергии, частоты нормальных колебаний, величины сродства к электрону, потенциалы ионизации, дипольные моменты, энергии и силы осцилляторов электронных переходов, поляризуемости и гиперполяризуемости бензоидных и хиноидных таутомеров ванилина в газовой фазе, в хлороформе и в водном растворе. Показано преимущество ванилина как материала с нелинейными оптическими свойствами по сравнению с *m*-нитроанилиновым эталоном, которое проявляется уже на молекулярном уровне. Дипольные моменты, электронодонорные и электроакцепторные свойства хиноидных таутомеров существенно выше,

чем бензоидных, а разность их энергий близка к энергии инфракрасного кванта излучения. Поэтому при генерации кристаллом ванилина второй гармоники неодимового лазера малое смещение протонов может приводить к образованию хиноидных таутомеров в составе донорно-акцепторных супрамолекулярных наноструктур.

2. Рассчитаны структурные параметры, электронодонорные и электронакцепторные свойства конформеров 9,10-дигидроксиантрацена, 9-гидроксиантрона, соответствующих анионов, дианиона и анион-радикала в вакууме и в водном растворе.
3. Показана некорректность учета сольватационных эффектов по сдвигу орбитальных энергий и необходимость расчета полных энергий с использованием модели поляризующегося континуума (PCM) при оценке потенциалов ионизации в растворах.
4. На примере 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина показана целесообразность использования двух квантовохимических характеристик оснований Брэнстеда: «адиабатического» и «вертикального» сродства к протону (в основных электронных состояниях молекул). Рассчитаны структурные параметры, относительные энергии, дипольные моменты, энергии и силы осцилляторов электронных переходов, поляризуемости и гиперполяризуемости таутомеров этого и родственных борсодержащих соединений в газовой фазе и в ацетонитриле. Квантовохимические расчеты подтвердили то, что в поляризующейся среде преобладают цвиттер-ионные таутомеры, которые, как оказалось, обладают высокими дипольными моментами и гиперполяризуемостями.
5. Исследована проблема «вырожденной» таутомерии. Таковой признается быстрое обратимое взаимопревращение энантиомеров. В случае сохранения равновесной конфигурации молекулы и стерической структурной формулы можно говорить об операции симметрии, но не о таутомерном превращении. Определены знаки удельного оптического вращения поляризованного света хиральными таутомерами. На примере бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-она и гексагелицена подтверждена достоверность расчетов величины $[\alpha]_D$ вне области эффекта Коттона методами PBE0, B3LYP и M06-2X с корреляционно-согласованными гауссовыми орбиталями типа cc-pVTZ.
6. Изучены механизмы валентной таутомерии барбаралона, комбинированной валентно-прототропной таутомерии гидрокси- и карбонилсодержащих производных бульвалена и соответствующих алкоколят-анионов.
7. Исследованы энергетические эффекты и барьеры взаимопревращений аддуктов гипотетического дедигидробульвалена и фурана. Установлена структура дедигидробульвалена, являющегося высокорекционным интермедиатом реакции дегидробромирования.

8. Оценены разности энергий «квазивыврожденных» изотопозамещенных таутомеров барбаралона. Неоднозначность в определении симметрии молекулы барбаралона не влечет неоднозначности при определении её термодинамических функций, так как «энтропия симметрии» осциллирующей структуры компенсируется «энтропией смешения».
9. Высказана и подтверждена квантовохимическими расчетами гипотеза о возможности осцилляции длин химических связей в полициклических производных циклогекса-1,2,3-триена, включающих, в частности, способные к таутомерным превращениям барбаралоновые, бензооксадиазольные и диазокарбонильные фрагменты.
10. Расчеты энергий и потенциалов ионизации молекул бензо-1,2,3-оксадиазола, 6-диазоциклогекса-2,4-диен-1-она и (6-оксоциклогекса-2,4-диен-1-илиден)карбонила, выполненные методами DFT и PCM, и их сопоставление с известными экспериментальными данными свидетельствуют о сосуществовании бензаннелированных 1,2,3-оксадиазола и формилдiazометана как таутомеров в газовой фазе и в неполярном растворителе. Установлена энергетическая предпочтительность нафто[2,3-d:6,7-d']бис(1,2,3-оксадиазола) и антро[2,3-d:7,8-d']бис(1,2,3-оксадиазола) по сравнению с диазокарбонильными таутомерами в газовой фазе и в апротонном растворителе (в дихлорметане).
11. Оценены эффекты квадрупольной поляризации молекул диазо- и диазокарбонильных соединений растворителем (дихлорметаном), проявляющиеся в равновесных структурных параметрах, атомных зарядах и квадрупольных моментах. Норма квадрупольного момента у центросимметричных молекул в поляризующейся среде увеличивается, а у центросимметричных дикатионов уменьшается.
12. Рассчитаны энергетические эффекты и барьеры взаимопревращений α -диазокарбонильных производных бульвалена, их 1,2,3-оксадиазольных таутомеров и селенсодержащих аналогов этих соединений.

Результаты диссертационного исследования изложены в работах:

1. Семенов С.Г., Макарова М.В. Квантовохимическое исследование молекулярных форм ванилина // ЖОХ. – 2010. – Т. 80. – С. 1487-1493.
2. Семенов С.Г., Макарова М.В. 1,2,3-Оксадиазольные циклы в ароматических соединениях: квантовохимическое исследование // ЖОХ. – 2011. – Т. 81. – С. 1208-1210.
3. Семенов С.Г., Макарова М.В. Квадрупольная поляризация молекул диазокарбонильных соединений растворителем: квантовохимическое исследование // ЖОХ. – 2011. – Т. 81. – С. 1465-1472.

4. Семенов С.Г., Макарова М.В. Квантовохимический расчет электрооптических свойств таутомеров ванилина // ЖОХ. – 2012. – Т. 82. – С. 443-446.
5. Семенов С.Г., Макарова М.В. Таутомеры 4,5-дигидрокси-1,8-бис(диметиламино)нафталина и родственные борсодержащие соединения: квантовохимическое исследование // ЖОХ. – 2012. – Т. 82. – С. 820-827.
6. Семенов С.Г., Макарова М.В. «Вертикальное» и «адиабатическое» сродство к протону // ЖОХ. – 2012. – Т. 82. – С. 1033-1034.
7. Семенов С.Г., Макарова М.В. Квантовохимическое исследование таутомерии бульвалена, бульваленола и соответствующего кетона // ЖОХ. – 2012. – Т. 82. – С. 1490-1496.
8. Семенов С.Г., Макарова М.В. Квантовохимическое исследование полициклических производных циклогекса-1,3,5-триена // ЖОХ. – 2013. – Т. 83. – С. 695-696.
9. Семенов С.Г., Макарова М.В. О возможности осцилляций равновесных длин связей в производных циклогекса-1,3,5-триена // ЖОХ. – 2013. – Т. 83. – С. 1397-1398.
10. Семенов С.Г., Макарова М.В. О вырожденной таутомерии // ЖОХ. – 2013. – Т. 83. – С. 2048-2050.
11. Семенов С.Г., Макарова М.В. Квантовохимическое исследование α -диазочарбонильных производных бульвалена и родственных гетероциклических соединений // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50. – С. 450-452.
12. Семенов С.Г., Макарова М.В. Квантовохимическое исследование таутомеров восстановленных форм антрахинона // ЖОХ. – 2014. – Т. 84. – С. 750-754.
13. Семенов С.Г., Макарова М.В. Квантово-химическое исследование продуктов и гипотетических интермедиатов дегидробромирования бромбульвалена в фуране // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50. – С. 1021-1023.
14. Макарова М.В., Семенов С.Г. Квантовохимическое исследование молекулярных форм ванилина // IV Научная конференция студентов и аспирантов Химического факультета СПбГУ. СПб. – 2010. – С. 189-191.
15. Макарова М.В., Семенов С.Г. Квантово-химическое исследование 1,8-бис(диметиламино)нафталина и родственных соединений // V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире». СПб. – 2011. – С. 484-485.
16. Макарова М.В., Семенов С.Г. Квантовохимическое исследование 1,2,3-оксадиазолов и родственных диазочарбонильных соединений // V Международный симпозиум «Химия алифатических диазосоединений: достижения и перспективы». СПб. – 2011. – С. 80-81

17. Макарова М.В. Квантовохимическое исследование возможности флуктуации связей в производных циклогекса-1,3,5-триена // VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013», Физическая химия. СПб. – 2013. – С. 183-184.
18. Макарова М.В. Существует ли дедигидробульвален? // Биоорганическая и медицинская химия. Металлоорганическая и координационная химия. Современный химический катализ и моделирование химических процессов. VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014». СПб. – 2014. – С. 289.