

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ В ПРОЦЕССЕ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ МАРКОВНИКОВА

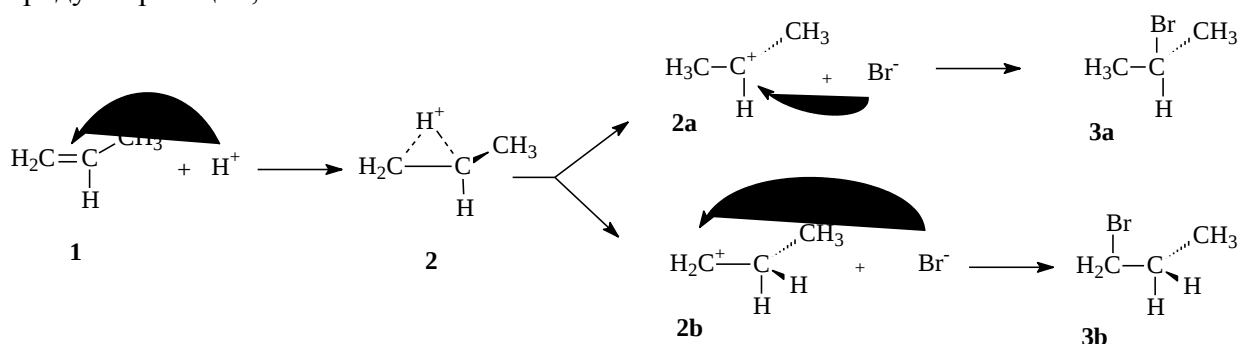
М.Х. Мамарахмонов, И.Р. Аскарлов, Ю.Т. Исаев, Г. Розимаматова, Ф.Т. Насриддинова

+998916031210, muhamatdin@mail.ru

170100, г. Андижан, ул. Университетская 129, АГУ, ст. преподаватель

Как известно, реакции присоединения являются объектами глубоко изученных экспериментаторами типов в органической химии. А именно эти реакции в гомологическом ряду несимметрических алкенов могут протекать двоякого: ионному механизму - согласно правилу Марковникова или радикальному - согласно Караша [1, 2]. Механизмы таких реакций удобно изучить параллельно с использованием методов квантовой химии [3, 4] и современных информационных технологий. Поэтому для глубокого разъяснения механизма этих реакций в процессе обучения в ВУЗах, нами использована квантовохимическая программа Gaussian98W, которая в последнее время широко используется в научных работах ведущими зарубежными и отечественными учеными [4-7].

Объектом данного исследования является присоединения бромидов водорода к кратной связи пропилена согласно правилу Марковникова. Большой теоретический интерес представляет исследование пути реакции и механизма последовательного присоединения к кратной связи алкена подвижного протона с образованием π -, а в последующем σ -комплекса и бромид-иона приводящий к конечному продукту реакции. Исследование энергетического профиля прохождения реакции поможет лучше объяснить образования того или иного продукта реакции, показанной в схеме ниже.



Сначала нами рассчитана геометрия нейтральной молекулы и зарядовое распределение на атомах субстрата в газовой фазе. Согласно табличным данным, выгодность полной энергии изомерных σ -комплексов- карбокатионов (2a, 2b) относительно π -комплекса (2) составляет около $\Delta E_p = -600$ ккал/моль. Получение конечного продукта 3a выгоднее чем 3b на $\Delta E_p = -1640,19$ ккал/моль.

Таблица 1. Рассчитанные полные и относительные энергии соединений

Соединение	HF/3-21G, газовая фаза	
	Еп, ккал/моль	ΔE_p , ккал/моль
1	-73057,23	
2	-73174,22	0*
2a	-73774,47	-600,25
2b	-73769,39	-595,17
3a	-1681544,34	0**
3b	-1679904,15	1640,19

*, ** - начала отсчета относительных энергий изомеров

Проведенные расчеты по методу Хартри-Фока в базисе 3-21G в газовой фазе показали, присоединение подвижного протона к кратной связи приведет к образованию нестабильного π -комплекса **2**, быстро переходящий в более стабильные σ -комплексы **2a** и **2b**, первый из которых преобладает выигрышем энергии равной $\Delta E = -5,08$ ккал/моль над последней.

Таблица 2. Распределение электронных зарядов на атомах в газовой фазе и в растворе.

	HF/3-21G, газовая фаза					
атом	1	2	2a	2b	3a	3b
C1	-0,42	-0,35	-0,74	-0,03	-0,56	-0,60
C2	-0,23	-0,24	0,09	-0,67	-0,49	-0,44
C3	-0,63	-0,65	-0,74	-0,61	-0,56	-0,59
H1	0,20	0,37	0,32	0,37	0,23	0,27
H1'	0,21	0,36	0,34	0,37	0,23	0,27
H1''		0,23	0,35		0,21	
H2	0,22	0,37	0,37	0,38	0,28	0,23
H2'		0,31	0,32	0,38		0,24
H3	0,21	0,28	0,34	0,25	0,23	0,20
H3'	0,21	0,32	0,35	0,28	0,21	0,21
H3''	0,21			0,28	0,23	0,23
Br					-0,01	-0,01

Согласно нами полученным данным, приведенный в таблице 2, карбокатионный интермедиат **2a** геометрически симметричен, центральный атом углерода носит самый большой положительный заряд, равной $q = +0,09e$, куда может легко атаковать анионная частица **Br⁻**, процесс заканчивается образованием симметричного бромпропана-2 **3a**. В ином случае крайний, имеющий самый малый отрицательный заряд, углеродный атом $q = -0,027e$, становится центром атаки анионной частицей, который приведет к продукту реакции замещения 1-бромпропану **3b**, который не соответствует правилу Марковникова (см., таблицу 1, 2).

Таким образом, применение современных методов квантовой химии в процессе обучения и научных исследованиях помогает преподавателям и научным сотрудникам лучше объяснить механизм протекания исследуемых химических превращений.

Использованная литература

- 1 О.Я. Нейланд, Органическая химия, М., В.Ш., 1990 г.
- 2 И.И. Грандберг, Органическая химия, М., Дрофа 2001 г.
- 3 Г. Клопман, Реакционная способность и пути реакций, М., ...
- 4 Тим Кларк, Компьютерная химия, М., Мир, 1990г.
- 5 М.Х. Мамарахмонов, Л.И. Беленький, и др., Изв. АН, Сер.Хим., 2014, № 9, С. 1986-1992.
- 6 М.Х. Мамарахмонов, Л.И. Беленький, и др., Известия Академии наук. Сер.хим., 2015, № 3, С. 534-539.
- 7 Л.И. Беленький, М.Х. Мамарахмонов, и др., Изв АН, Сер.Хим., 2015г, №5, С. 1032-1038.