На правах рукописи

ЯРКОВА АННА ГЕННАДЬЕВНА

Исследование поверхности потенциальной энергии реакций иодирования предельных углеводородов методом функционала плотности

Специальность

02.00.04. – физическая химия

02.00.03 – органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2009

Работа выполнена на кафедре органической химии государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Томский государственный педагогический университет» и на кафедре органической химии и технологии органического синтеза государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Томский политехнический университет».

Научные руководители: доктор химических наук, профессор Полещук Олег Хемович
доктор химических наук, профессор Филимонов Виктор Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Колпакова Нина Александровна
доктор химических наук, профессор Хлебников Андрей Иванович

Ведущая организация: Казанский Государственный Технологический Университет, г. Казань

Защита состоится «26» ноября 2009 г в 14 ч 00 мин в 212 ауд. на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 при Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, факс (3822) 52-98-95.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

Автореферат разослан «22» октября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к. х. н, доцент Изаак Т. И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Алканы являются наиболее доступным сырьем для органического синтеза, однако их химическая инертность затрудняет проведение селективных химических реакций, поэтому направленная функционализация алканов относится к одной из важнейших проблем органической химии. Большую практическую ценность во многих областях химии, технологии, медицины представляют алкилиодиды, но прямое иодирование алканов иодом в отличие от хлорирования и бромирования невозможно по термодинамическим причинам, и алкилиодиды получают главным образом косвенными методами. Доступных методов прямого иодирования алканов известно очень мало, среди них к наиболее перспективным можно отнести процессы с использованием алкилгипоиодитов, однако механизмы иодирования алканов алкилгипоиодитами, термодинамика и кинетика этих реакций практически не изучены.

Современная физическая химия достигла значительного прогресса в изучении электронного строения и физико-химических параметров многих органических веществ и реакций квантово-химическими методами, но в этой области существуют «темные пятна», связанные с трудностями неэмпирического квантово-химического расчета молекул, содержащих тяжелые атомы, в том числе и иод, который к тому же может существовать в своих соединениях в различных валентных состояниях. Поэтому разработка эффективных квантово-химических подходов к изучению строения иодсодержащих соединений, термодинамики и кинетики их превращений с учетом влияния среды, в том числе реакций прямого иодирования алканов является актуальной проблемой для многих разделов как органической, так и физической химии.

Цель работы. Систематическое изучение возможностей метода функционала плотности в исследовании физико-химических характеристик иодсодержащих органических и неорганических соединений и адекватном описании термодинамических и кинетических параметров их превращений. Использование полученных результатов для теоретического и экспериментального исследования процессов иодирования алканов алкилгипоиодитами в газовой фазе и в растворах, включая определение поверхностей потенциальной энергии, переходных состояний и выявление основных и побочных маршрутов реакций.

Научная новизна. Впервые систематически и количественно исследована прогнозирующая способность различных базисных наборов в рамках гибридного метода функционала плотности B3LYP в изучении структурных, спектральных и термодинамических характеристик иодсодержащих органических и неорганических соединений и показано, что полноэлектронный базисный набор DGDZVP наиболее оптимально сочетает адекватность результатов с экономичностью расчетов. Впервые проведен квантово-химический анализ термодинамических параметров реакций, участвующих в свободнорадикальном иодировании алканов алкил-гипоиодитами. Выявлены основные и побочные маршруты реакций.

Определено строение и термодинамические характеристики реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний реакций. Проведены расчеты профиля поверхности потенциальной энергии иодирования алканов *трет*-бутилгипоиодитом в сравнении с молекулярным иодом и реакциями хлорирования и бромирования. Дано объяснение ранее установленному факту наибольшей реакционной способности *трет*-бутилгипоиодита в радикальных реакциях иодирования алканов.

Практическая значимость работы заключается в расширении и углублении представлений о механизме свободнорадикального иодирования алканов и природе иодирующих интермедиатов. Полученные результаты позволили выявить основные закономерности и возможные побочные реакции процесса свободнорадикального иодирования насыщенных углеводородов, что позволяет прогнозировать синтетические результаты. Дана количественная оценка возможностей различных базисных наборов в рамках метода функционала плотности в исследовании физико-химических характеристик иодсодержащих органических и неорганических соединений, адекватном описании термодинамических и кинетических параметров их превращений. Базис DGDZVP обеспечивает наилучшее соотношение точности расчета и компьютерной стоимости. Полученные структурные, спектральные и термодинамические данные широкого ряда соединений иода представляют практическую ценность для исследователей в области физической и органической химии, а также для технологии органического синтеза.

Апробация работы. Отдельные части работы докладывались и обсуждались на VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, Россия, 2007 г.), X Молодежной конференции по органической химии (г. Уфа, Россия, 2007 г.), 6 Конгрессе по электронной структуре: принципы и применения (г. Пальма-де-Майорка, Испания, 2008 г.), 8 Конгрессе мировой ассоциации теоретически ориентированных химиков (г. Сидней, Австралия, 2008 г.).

Публикации. Основные результаты по диссертационной работе опубликованы в 10 работах. Из них 4 статьи в российских и зарубежных журналах и 6 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Работа изложена на 121 стр., включающих 22 таблицы, 31 рисунок и 6 схем. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и библиографии. Глава 1 представляет литературный обзор по методам функционала плотности и по современным методам иодирования насыщенных углеводородов. В последующих главах излагаются и обсуждаются результаты собственных исследований автора. Диссертация завершается выводами и списком литературы из 133 наименований.

Положения, выносимые на защиту:

1. Сопоставление результатов расчетов физико-химических характеристик органических и неорганических соединений иода методом

функционала плотности с использованием базисных наборов DGDZVP, LanL2DZ, SDD.

2. Структурные, спектральные, термодинамические, сольватационные характеристики широкого ряда органических и неорганических соединений иода.

3. Механизм свободнорадикального иодирования насыщенных углеводородов *трет*-бутилгипоиодитом, генерируемым *in situ* из *трет*-бутилата натрия и иода. Пространственное и электронное строение основных иодирующих интермедиатов и переходных состояний, энергии активаций и константы скорости основных стадий реакции.

4. Профили поверхностей потенциальных энергий реакций свободно-радикального иодирования насыщенных углеводородов в сопоставлении с хлорированием и бромированием.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Сравнительное изучение возможностей различных квантово-химических методов в определении структурных, спектральных и термодинамических характеристик иодсодержащих соединений

При квантово-химических расчетах соединений иода возникает ряд проблем и трудностей, т.к. атом иода достаточно тяжелый, и большие базисные наборы не могут быть использованы для расчета. Расчеты соединений атомов пятого периода обычно проводятся с использованием псевдопотенциала на тяжелом атоме, чаще всего используется псевдопотенциальный базисный набор LanL2DZ или же для остовных электронов атома иода используется эффективный остовный потенциал SDD (также называемый псевдопотенциал) при использовании для валентных электронов различных расширенных базисов. Однако имеется альтернативная возможность использования для расчетов соединений иода полноэлектронного базисного набора DGDZVP (density gauss double-zeta with polarization functions), оптимизированного для расчетов в рамках метода функционала плотности соединений, содержащих атомы с водорода по ксенон. Данный базисный набор не был детально апробирован ранее в литературе на соединениях иода.

Мы провели сравнительное изучение возможностей базисных состояний LanL2DZ, 6-311G(d) с использованием эффективного остовного потенциала SDD для атома иода, DGDZVP в рамках метода B3LYP для расчета структурных, спектральных и термодинамических характеристик иодсодержащих соединений.

Используя методы B3LYP/DGDZVP, B3LYP/6-311G(d)(SDD) и B3LYP/LanL2DZ, мы провели оптимизацию структур 23 иодсодержащих соединений (предельных, непредельных, ароматических и неорганических), экспериментальные значения геометрических параметров которых известны. Сравнение рассчитанных длин связей (d) с экспериментальными значениями показывает, что полноэлектронный базисный набор дает наилучшую сходимость результатов (корреляционные уравнения 1–3).

d(эксп.) = 0,04 + 0,94d(расч.) (r=0,985; s=0,06; n=23) (LanL2DZ) (1)
d(эксп.) = -0,25 + 1,10d(расч.) (r=0,991; s=0,04; n=23) (6-311G(d)(SDD)) (2)
d(эксп.) = -0,16 + 1,05d(расч.) (r=0,995; s=0,03; n=23) (DGDZVP) (3)
(здесь и далее r – коэффициент корреляции, s – стандартное отклонение, n – число точек в корреляционном уравнении).

Этими же методами были рассчитаны ИК спектры для 23 иодсодержащих соединений (предельных, непредельных, ароматических, неорганических и комплексных). Корреляционные уравнения (4–6) показывают, что базисные наборы DGDZVP и 6-311G(d)(SDD) адекватно и практически в одинаковой степени позволяют вычислять валентные колебания связей X–I (st).
st (эксп.) = 0,97 + 1,04st (расч.) (r=0,995; s=42; n=23) (LanL2DZ) (4)
st (эксп.) = 1,88 + 1.00st (расч.) (r=0,996; s=38; n=23) (6-311G(d) (SDD)) (5)
st (эксп.) = 5,95 + 1.00st (расч.) (r=0,996; s=38; n=23) (DGDZVP) (6)

Полученные методом B3LYP/DGDZVP оптимизированные структуры позволили нам провести расчеты констант ядерного квадрупольного взаимодействия (ККВ) атома иода (e^2Qq_{zz}) для 15 его соединений и комплексов галогенов и интергалогенов с органическими основаниями. Корреляционное уравнение (7) показывает, что рассчитанные и экспериментальные значения ККВ достаточно близки между собой. Итак, использование полноэлектронного базисного набора DGDZVP впервые позволило вычислить ККВ для атомов иода, близкие к экспериментальным значениям.
e^2Qq_{zz} (эксп.) = 1599 + 1,55 e^2Qq_{zz} (расч.) (r = 0,992; s = 75; n = 17) (7)

Методами B3LYP/DGDZVP, B3LYP/6-311G(d)(SDD) и B3LYP/LanL2DZ, а также методом OPTX+PBE/ZORA с использованием программного пакета Амстердамский функционал плотности мы вычислили значения энтальпий 14 реакций иодирования различных органических субстратов молекулярным иодом и восстановления иодорганических соединений. Сходимость вычисленных и экспериментальных значений ΔH описывается корреляционными уравнениями (8–11), из которых видно, что базисный набор DGDZVP и ZORA в целом дают лучшие результаты (рис. 1):
ΔH(эксп.) = 5,16 + 0,99ΔH(расч.) (r=0,948; s=20,7; n=14) (LanL2DZ) (8)
ΔH(эксп.) = 2,72 + 0,83ΔH(расч.) (r=0,995; s=6,3; n=13) (ZORA) (9)
ΔH(эксп.) = -3,07 + 0,93ΔH(расч.) (r=0,990; s=9,2; n=14)(6-311G(d)(SDD)) (10)
ΔH(эксп.) = -5,60 + 0,95ΔH(расч.) (r=0,993; s=7,9; n=14) (DGDZVP) (11)

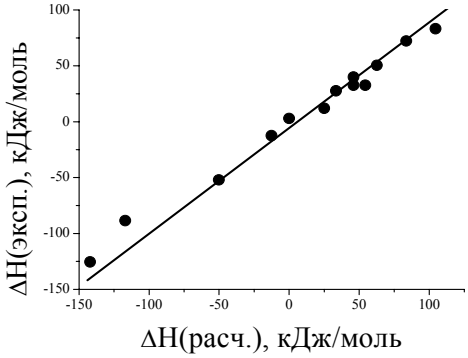


Рис. 1. Сравнение между экспериментальными и рассчитанными на B3LYP/DGDZVP уровне теорий значениями энтальпий реакций иодирования.

Таким образом, полноэлектронный базисный набор DGDZVP в рамках теории функционала плотности в сравнении с другими базисными наборами дает лучшие результаты в описании геометрических параметров

иодсодержащих соединений, а также более адекватно отражает термодинамику реакций иодирования органических соединений. Кроме того, базис DGDZVP единственный, который позволяет количественно оценивать константы квадрупольного взаимодействия. Важно отметить также, что метод B3LYP/DGDZVP является достаточно производительным, например, по сравнению с использованием псевдопотенциала на атоме иода сокращается время расчета в среднем на 40%. Поэтому данный метод был выбран нами для дальнейших исследований.

2. Расчет энергии активации для радикальных реакций галогенирования на B3LYP/DGDZVP уровне теории

Для решения поставленных в работе задач важно знать насколько адекватно выбранный метод может предсказывать энергии активации радикальных реакций. С этой целью на B3LYP/DGDZVP уровне теории мы вычислили переходные состояния для ряда радикальных реакций с участием галогенов. Для оптимизации переходных состояний использовались два метода: традиционная оптимизация переходного состояния с использованием алгоритма Берни и метод STQN. Для проверки переходного состояния были проанализированы колебания, соответствующие мнимой частоте, и направление изменения структуры вдоль пути реакции (IRC расчет).

На основе полученных данных мы вычислили энергии активации данных реакций по формуле (12), которые сравнили с известными из литературы экспериментальными значениями (табл. 1).

$$E_a = \Delta H^{\neq} + nRT, \qquad (12)$$

где $\Delta H^{\neq}$ – энтальпия активации реакции, n=2 для бимолекулярной реакции в газовой фазе.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и вычисленных на B3LYP/DGDZVP уровне теории значений энергий активации для радикальных реакций, кДж/моль

№	Уравнение реакции	E_a (расч.)	E_a (эксп.)
1.	$CH_4 + Cl^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + HCl$	26,5	16,1
2.	$CH_4 + Br^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + HBr$	76,3	73,9
3.	$CH_4 + I^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + HI$	132,1	138,0
4.	$CH_3^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet}$	3,1	2,2
5.	$CH_3^{\bullet} + Br_2 \rightarrow CH_3Br + Br^{\bullet}$	2,6	-1,6
6.	$CH_3^{\bullet} + I_2 \rightarrow CH_3I + I^{\bullet}$	1,9	-4,0
7.	$C_6H_5\text{-}CH_3 + Br^{\bullet} \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_2^{\bullet} + HBr$	16,9	30,1
8.	$C_6H_5\text{-}CH_3 + I^{\bullet} \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_2^{\bullet} + HI$	54,9	60,3
9.	$I_2 + H^{\bullet} \rightarrow HI + I^{\bullet}$	14,6	18,8
10.	$H_2 + Br^{\bullet} \rightarrow HBr + H^{\bullet}$	78,8	77,0
11.	$H_2O + Cl^{\bullet} \rightarrow OH^{\bullet} + HCl$	56,7	72,1
12.	$HI + Cl^{\bullet} \rightarrow HCl + I^{\bullet}$	23,4	12,5

Мы впервые смогли смоделировать переходное состояние для реакции метана с радикалом иода, которое имеет нелинейную структуру и поздний

характер (рис. 2). Вычисленная энергия активации составила 132 кДж/моль, что хорошо согласуется с известным экспериментальным значением 138 кДж/моль.

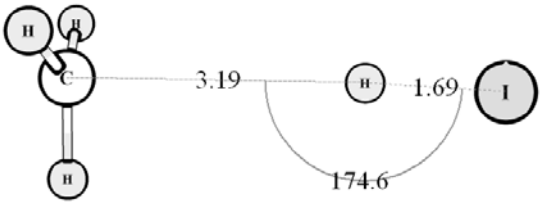


Рис. 2. Оптимизированная на B3LYP/DGDZVP уровне теории структура переходного состояния для реакции отщепления водорода от метана радикалом иода.

Необходимо отметить, что для реакции отрыва водорода радикалом галогена трудно точно определить структуру переходного состояния, т.к. нет четко выраженного пика, соответствующего максимуму энергии, т.е. кривая изменения потенциальной энергии в области переходных состояний носит пологий характер (рис. 3).

Корреляционное уравнение (13) и рис. 4 показывают, что рассчитанные и экспериментальные значения энергий активации достаточно близки между собой.

E_a(эксп.) = -1,75+ 1,06E_a(расч.) (r=0,982; s=8,5; n=12) (13)

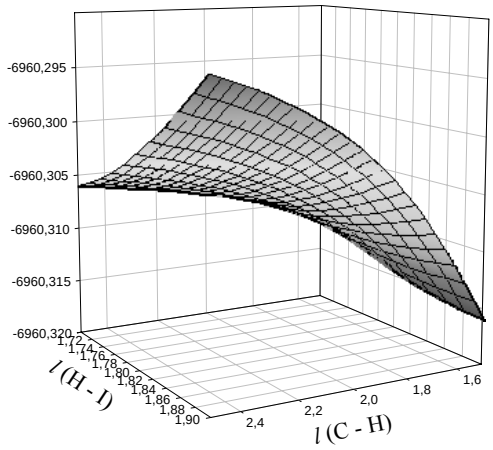


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии (а.е.) системы CH_4–I от длины связей C–H и C–I.

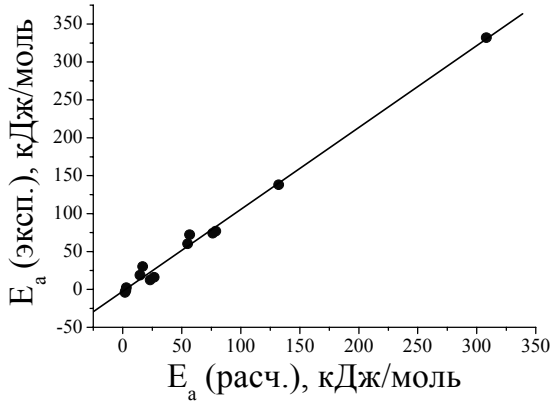


Рис. 4. Зависимость между экспериментальными и рассчитанными на B3LYP/DGDZVP уровне теории значениями энергии активации радикальных реакций (табл. 1).

3. Алкилгипоиодиты как иодирующие агенты

Давно известно, что гипогалоидные кислоты HOHal (Hal = Cl, Br, I), их простые и сложные эфиры проявляют как свободнорадикальную, так и электрофильную активность. Однако среди широко ряда гипоиодитов, используемых в органическом синтезе, для радикального иодирования алканов применяют только *трет*-бутилгипоиодит без каких-либо теоретических обоснований (R. Montoro, T. Wirth. Org. Lett. 2003).

В табл. 2 приведены рассчитанные методом B3LYP/DGDZVP структурные характеристики для ряда алкилгипоиодитов и ацилгипоидита.

Согласно расчетам дефицит электронной плотности на атоме иода q(I) растет в ряду *i*-PrOI<*t*-BuOI<MeOI<HOI<AcOI. Почти в таком же порядке возрастает степень поляризации связи O–I: *t*-BuOI<*i*-PrOI<MeOI<HOI<AcOI. Таким образом, и строение и зарядовые характеристики в ряду ROI предсказывают, что изопропилгипоиодит и *трет*-бутилгипоиодит должны быть наиболее вероятными агентами для радикального иодирования. Однако разница этих параметров в ряду изученных гипоиодитов не значительна.

Таблица 2. Пространственное и электронное строение гипоиодитов ROI, вычисленное методом B3LYP/DGDZVP: l – длина связи, W – индекс Виберга, q – NAO заряд на атоме, μ – дипольный момент

ROI	*l*(O–I), Å	W(O–I)	q(I), e	q(O), e	μ, D	Полярность связи O–I, %
HOI	2,052	0,880	0,368	-0,867	1,697	31,3
CH_3OI	2,059	0,851	0,347	-0,692	1,556	32,0
$(CH_3)_2CHOI$	2,069	0,841	0,322	-0,714	1,900	32,7
$(CH_3)_3COI$	2,064	0,839	0,331	-0,741	1,820	32,4
CH_3COOI	2,075	0,745	0,401	-0,709	1,604	27,9

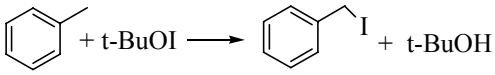
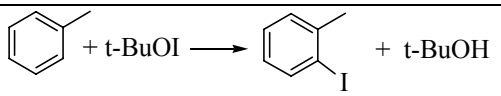
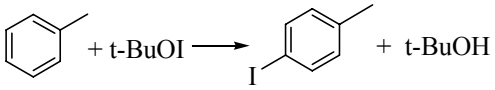
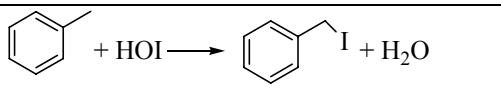
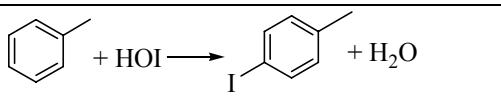
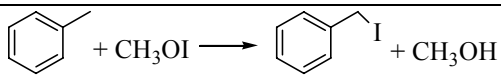
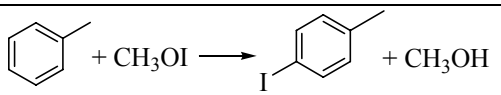
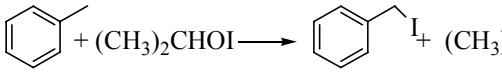
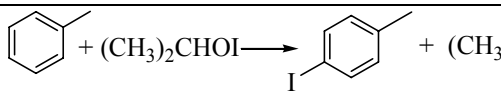
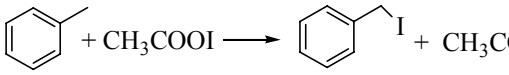
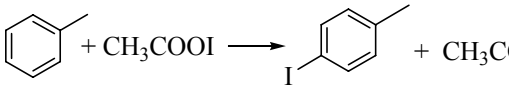
Термодинамические параметры гомолитического и гетеролитического разрыва связей O–I в газовой фазе и в растворах (метод PCM) приведены в табл. 3. Для катиона I^+ в расчетах использованы данные для триплетного состояния, как наиболее устойчивого. Сопоставление полученных значений показывает, что за счет высоких энергий сольватации ионных частиц значительно уменьшаются энергии гетеролитического разрыва связей O–I, оставаясь, тем не менее, значительно более высокими, чем для гомолитической диссоциации. Возрастание полярности растворителя снижает энергию гетеролитического распада и слегка повышает для гомолитического, тем не менее, последний процесс остается термодинамически более вероятным не только в газовой фазе, но и в растворах.

Таблица 3. Термодинамические параметры гомолиза и гетеролиза различных гипоиодитов, вычисленные методом B3LYP/DGDZVP, кДж/моль

№	Реакции	ΔH газ.фаза	ΔG		
			газ. фаза	CCl_4	CH_3CN
1.	$HOI \rightarrow HO^{\bullet} + I^{\bullet}$	197	163	205	205
2.	$HOI \rightarrow HO^{-} + I^{+}$	1139	1111	781	500
3.	$CH_3OI \rightarrow CH_3O^{\bullet} + I^{\bullet}$	142	109	155	151
4.	$CH_3OI \rightarrow CH_3O^{-} + I^{+}$	1067	1032	748	485
5.	$(CH_3)_2CHOI \rightarrow (CH_3)_2CHO^{\bullet} + I^{\bullet}$	142	105	151	146
6.	$(CH_3)_2CHOI \rightarrow (CH_3)_2CHO^{-} + I^{+}$	1035	999	732	476
7.	$(CH_3)_3COI \rightarrow (CH_3)_3CO^{\bullet} + I^{\bullet}$	142	105	146	146
8.	$(CH_3)_3COI \rightarrow (CH_3)_3CO^{-} + I^{+}$	1028	991	740	489
9.	$CH_3COOI \rightarrow CH_3COO^{\bullet} + I^{\bullet}$	151	117	159	159
10.	$CH_3COOI \rightarrow CH_3COO^{-} + I^{+}$	899	861	584	331

В табл. 4 представлены термодинамические параметры электрофильного иодирования толуола действием *t*-BuOI в газовой фазе и в растворах в сравнении с радикальным иодированием (ур. 1–3). Как видно из таблицы, хотя значения ΔH и ΔG для электрофильного и радикального путей реакции близки, радикальное иодирование *трет*-бутилгипоиодитом является несколько более выгодным, чем электрофильное. Это объясняется тем, что бензилиодид более термодинамически устойчив, чем продукты электрофильного иодирования, а также имеет более полярный характер и, соответственно, более высокую энергию сольватации. Радикальное иодирование толуола другими гипоиодитами (HOI, MeOI, *i*-PrOI, AcOI) оказывается также термодинамически более выгодным, чем ароматическое электрофильное замещение (ур. 4–11 табл. 4).

Таблица 4. Термодинамические параметры электрофильного и радикального иодирования алкилгипоидитами, вычисленные методом B3LYP/DGDZVP, кДж/моль

№	Реакции	ΔH газ. фаза	ΔG		
			газ. фаза	CCl_4 (ΔE_{solv} иод-продукта)	CH_3CN (ΔE_{solv} иод-продукта)
1.		-84	-84	-92 (-10)	-105 (-25)
2.		-79	-75	-79 (-7)	-84 (-17)
3.		-79	-84	-79 (-7)	-88 (-17)
4.		-92	-84	-96	-105
5.		-88	-84	-84	-88
6.		-79	-75	-92	-109
7.		-75	-75	-79	-92
8.		-84	-79	-96	-109
9.		-79	-79	-84	-92
10.		-88	-84	-109	-121
11.		-84	-84	-96	-105

Таким образом, термодинамический анализ сам по себе не дает однозначного ответа на вопрос, почему именно *трет*-бутилгипоиодит применяется на практике для радикального иодирования. Для ответа на этот принципиальный вопрос мы вычислили термодинамику возможных побочных превращений алкилгипоиодитов, не связанных с иодированием. Как и следовало ожидать, для первичных и вторичных гипоидитов наиболее вероятной реакций в растворах CCl_4 является элиминирование HI с образованием соответствующих альдегидов и кетонов (14–15).

$CH_3OI \rightarrow H_2C{=}O + HI$ ΔG_{CCl4} = -35 кДж/моль (14)

$(CH_3)_2CHOI \rightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + HI$ ΔG_{CCl4} = -84 кДж/моль (15)

Реакцию (14) можно разложить на следующие элементарные стадии:

$CH_3OI \rightarrow CH_3O^{\bullet} + I^{\bullet}$ ΔG_{CCl4} = 155 кДж/моль (16)

$CH_3O^{\bullet} + I^{\bullet} \rightarrow H_2C{=}O + HI$ ΔG_{CCl4} = -188 кДж/моль (17)

Трет-бутилгипоиодит может распадаться с образованием ацетона и метилиодида (18) через элементарные стадии (19–21):

$(CH_3)_3COI \rightarrow CH_3\text{–}CO\text{–}CH_3 + CH_3I$ ΔG_{CCl4} = -79 кДж/моль (18)

$(CH_3)_3COI \rightarrow (CH_3)_3CO^{\bullet} + I^{\bullet}$ ΔG_{CCl4} = 146 кДж/моль (19)

$(CH_3)_3CO^{\bullet} \rightarrow CH_3\text{–}CO\text{–}CH_3 + CH_3^{\bullet}$ ΔG_{CCl4} = 38 кДж/моль (20)

$CH_3^{\bullet} + I^{\bullet} \rightarrow CH_3I$ ΔG_{CCl4} = -263 кДж/моль (21)

Такая фрагментация *трет*-бутокси радикала хорошо известна, однако отметим, что распад *трет*-бутокси радикала (20) является менее предпочтительной реакцией, чем его взаимодействие с алканом (22–24) и не может конкурировать с отрывом водорода от алкана.

$CH_4 + (CH_3)_3CO^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + (CH_3)_3COH$ ΔG_{CCl4} = 29 кДж/моль (22)

$C_6H_{12} + (CH_3)_3CO^{\bullet} \rightarrow C_6H_{11}^{\bullet} + (CH_3)_3COH$ ΔG_{CCl4} = -2 кДж/моль (23)

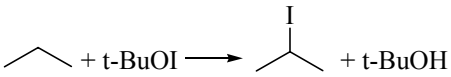
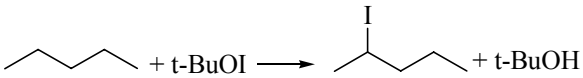
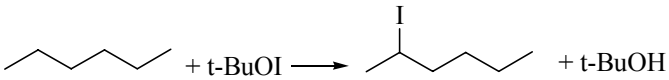
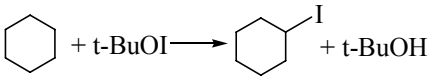
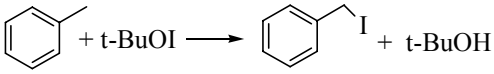
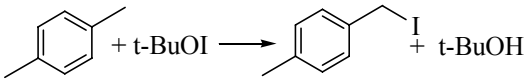
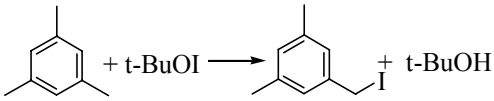
$C_6H_5\text{-}CH_3 + (CH_3)_3CO^{\bullet} \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_2^{\bullet} + (CH_3)_3COH$ ΔG_{CCl4}= -42 кДж/моль (24)

Приведенные термодинамические характеристики показывают, что для первичных и вторичных алкилгипоидитов в отличие от *трет*-бутилгипоиодита термодинамически вероятными являются процессы распада с выделением HI, а последний, как хорошо известно, является сильнейшим восстановителем алкилиодидов. Это обстоятельство, по всей вероятности, и делает невозможным использование первичных и вторичных алкилгипоидитов для препаративного иодирования насыщенных углеводородов.

4. Термодинамический анализ процессов радикального иодирования алканов *трет*-бутилгипоиодитом

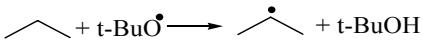
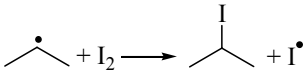
Для исследования термодинамики процессов иодирования алканов *трет*-бутилгипоиодитом, генерируемым *in situ* из *трет*-бутилата натрия и иода, были проведены квантово-химические расчеты термодинамических параметров соответствующих реакций иодирования ряда субстратов. Результаты представлены в табл. 5. Данные вычисления показывают значительный выигрыш в энергии при иодировании данным реагентом, как в газовой фазе, так и в растворах (CCl_4 и CH_3CN), в отличие от иодирования молекулярным иодом.

Таблица 5. Вычисленные на B3LYP/DGDZVP уровне теории термодинамические параметры реакции иодирования, кДж/моль

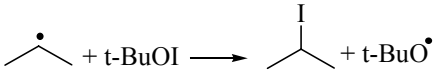
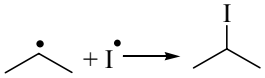
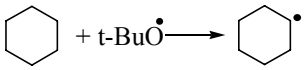
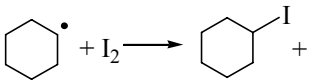
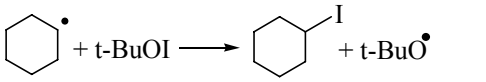
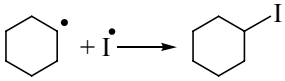
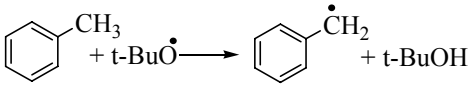
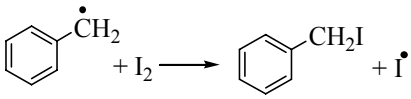
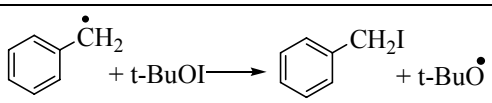
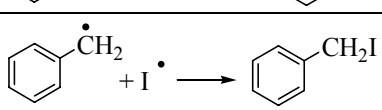
№	Уравнение реакции	ΔH газ.фаза	ΔG		
			газ	CCl_4	CH_3CN
1.	*t*-BuOI + CH_4 → *t*-BuOH + CH_3I	-88	-88	-88	-96
2.		-92	-92	-92	-105
3.		-89	-85	-91	-104
4.		-89	-88	-91	-104
5.		-92	-96	-96	-109
6.		-84	-84	-92	-105
7.		-86	-79	-92	-104
8.		-88	-75	-92	-105

В табл. 6 приведен постадийный термодинамический анализ процессов иодирования насыщенных углеводородов *трет*-бутилгипоиодитом: инициирование, рост цепи и обрыв цепи. Известно, что лимитирующей стадией иодирования молекулярным иодом является первая реакция роста цепи – отрыв водорода от алкана с образованием алкильного радикала. При иодировании молекулярным иодом эта стадия эндотермична и имеет высокую энергию активации. При иодировании *трет*-бутилгипоиодитом в этой стадии взаимодействуют алкан и *трет*-бутокси радикал с образованием алкильного радикала и спирта, эта стадия становится наиболее термодинамически вероятной (ур. 2; 6; 10, 14 табл. 6).

Таблица 6. Вычисленные на B3LYP/DGDZVP уровне теории термодинамические параметры радикальных реакций, кДж/моль

№	Уравнение реакции	ΔH газ.фаза	ΔG		
			газ	CCl_4	CH_3CN
1.	*t*-BuOI → *t*-BuO$^{\bullet}$+ I$^{\bullet}$	142	105	146	146
2.	CH_4 + *t*-BuO$^{\bullet}$ → $CH_3^{\bullet}$ + *t*-BuOH	25	21	29	21
3.	$CH_3^{\bullet}$ + I_2 → CH_3I + I$^{\bullet}$	-67	-59	-88	-92
4.	$CH_3^{\bullet}$ + *t*-BuOI → CH_3I + *t*-BuO$^{\bullet}$	-100	-105	-113	-117
5.	$CH_3^{\bullet}$ + I$^{\bullet}$ → CH_3I	-242	-209	-263	-263
6.		15	13	20	11
7.		-74	-60	-88	-91

Продолжение табл. 6

8.		-105	-103	-113	-117
9.		-248	-208	-260	-263
10.		-7	-9	-2	-10
11.		-56	-42	-71	-75
12.		-87	-85	-95	-100
13.		-230	-190	-242	-247
14.		-46	-38	-42	-50
15.		-8	0	-21	-25
16.		-42	-42	-50	-50
17.		-184	-151	-197	-197

Мы вычислили строение переходных состояний и соответственно энергии активации для реакций *трет*-бутокси радикала с метаном (рис. 5), пропаном, циклогексаном и толуолом. В отличие от переходных состояний для реакции алкана с радикалами галогена (рис. 3), переходное состояние для реакции с *трет*-бутокси радикалом четко определено, на поверхности потенциальной энергии ему соответствует пик энергии (рис. 6).

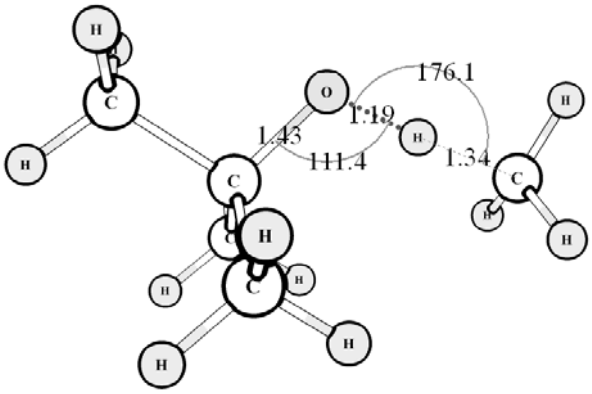


Рис. 5. Оптимизированная на B3LYP/DGDZVP уровне теории структура переходного состояния для реакции отрыва водорода от метана трет-бутокси радикалом.

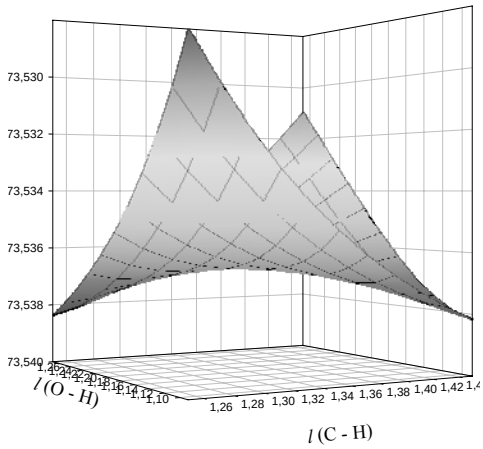


Рис. 6. Зависимость потенциальной энергии (а.е.) системы t-BuO–H–CH₃ от длин связей C–H и O–H.

В табл. 7 представлены энергии активации, вычисленные по формуле (12), и константы скорости, вычисленные по формулам (25) и (26). Из полученных данных видно, что отрыв водорода от алкана *трет*-бутокси радикалом имеет более низкий активационный барьер и более высокую скорость, в отличие от реакций с радикалом иода. Тем самым преодолевается термодинамический барьер реакции иодирования алканов.

$$A = \left(\frac{K_B T}{h}\right)^{1/C_0} e^2 e^{\Delta S^{\neq}/R} \qquad (25)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, K_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, $\Delta S^{\neq}$ – энтропия активации.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad (26)$$

где k – константа скорости, A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации.

Таблица 7. Вычисленные на B3LYP/DGDZVP уровне теории параметры активации радикальных реакции в газовой фазе (ст.у.)

№	Реакция	E_a, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/моль·К	A	k, $M^{-1}\cdot c^{-1}$
1.	$CH_4 + t\text{-BuO}^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + t\text{-BuOH}$	58	-116	$3{,}9\cdot10^{7}$	$2{,}2\cdot10^{-3}$
2.	$CH_4 + Cl^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + HCl$	27	-77	$4{,}6\cdot10^{9}$	$1{,}0\cdot10^{5}$
3.	$CH_4 + Br^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + HBr$	76	-29	$1{,}4\cdot10^{12}$	$5{,}9\cdot10^{-2}$
4.	$CH_4 + I^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + HI$	132	-41	$3{,}2\cdot10^{11}$	$2{,}2\cdot10^{-12}$
5.	$C_3H_8 + t\text{-BuO}^{\bullet} \rightarrow (CH_3)_2CH^{\bullet} + t\text{-BuOH}$	33	-152	$5{,}6\cdot10^{5}$	$9{,}9\cdot10^{-1}$
6.	$C_3H_8 + I^{\bullet} \rightarrow (CH_3)_2CH^{\bullet} + HI$	90	-63	$2{,}5\cdot10^{10}$	$4{,}2\cdot10^{-6}$
7.	$C_6H_{12} + t\text{-BuO}^{\bullet} \rightarrow C_6H_{11}^{\bullet} + t\text{-BuOH}$	32	-149	$7{,}9\cdot10^{5}$	1,7
8.	$C_6H_{12} + I^{\bullet} \rightarrow C_6H_{11}^{\bullet} + HI$	100	-46	$1{,}8\cdot10^{11}$	$3{,}9\cdot10^{-7}$
9.	$C_6H_5\text{-}CH_3 + t\text{-BuO}^{\bullet} \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_2^{\bullet} + t\text{-BuOH}$	27	-157	$3{,}0\cdot10^{5}$	4,7
10.	$C_6H_5\text{-}CH_3 + Br^{\bullet} \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_2^{\bullet} + HBr$	17	-111	$7{,}2\cdot10^{7}$	$7{,}9\cdot10^{4}$
11.	$C_6H_5\text{-}CH_3 + I^{\bullet} \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_2^{\bullet} + HI$	55	-108	$1{,}0\cdot10^{8}$	$2{,}4\cdot10^{-2}$
12.	$CH_3^{\bullet} + I_2 \rightarrow CH_3I + I^{\bullet}$	2	-74	$6{,}6\cdot10^{9}$	$3{,}0\cdot10^{9}$
13.	$CH_3^{\bullet} + t\text{-BuOI} \rightarrow CH_3I + t\text{-BuO}^{\bullet}$	5	-90	$8{,}7\cdot10^{8}$	$1{,}4\cdot10^{8}$

Первично образующийся алкильный радикал может реагировать как с *трет*-бутилгипоиодитом, так и с молекулярным иодом или радикалом иода, все эти реакции термодинамически возможны (ур. 3–5, 7–9, 11–13, 15–17 табл. 6) и имеют низкие энергии активации (на примере метана – ур. 12, 13 табл. 7).

Полученные данные позволили нам построить энергетическую диаграмму для реакции иодирования метана *трет*-бутилгипоиодитом и иодом (рис. 7). Результаты расчетов показывают, что иодирование алканов *трет*-бутилгипоиодитом, генерируемым *in sutu* из *трет*-бутилата натрия и иода, термодинамически возможно и идет по обычной схеме радикального замещения. Участие в лимитирующей стадии реакции (отрыв водорода от алкана) *трет*-бутокси радикала, а не радикала иода, помогает преодолеть термодинамический барьер свободнорадикального иодирования насыщенных углеводородов.

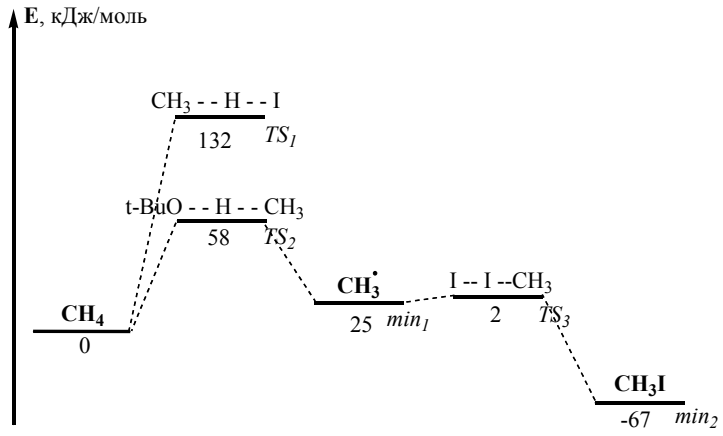


Рис. 7. Энергетический профиль реакции иодирования метана трет-бутилгипоиодитом и иодом.

5. Оценка вклада соединений поливалентного иода в реакции радикального иодирования

Известно, что соединения иода существуют в поливалентных формах, однако количественно роль таких соединений в процессах свободно-радикального иодирования не изучалась. В литературе показано, что при взаимодействии *трет*-бутилата калия и иода основным продуктом является трис(*трет*-бутилат)иода (1) (D.D. Tanner et al. J.Am.Chem.Soc. 1984).

$3t\text{-BuOK} + 2I_2 \rightarrow (t\text{-BuO})_3I + 3KI$

(1)

На B3LYP/DGDZVP уровне теории мы впервые рассчитали структуру соединения (1) (рис. 8). NAO заряд на атоме иода равен +1,477. Гомолиз соединения (1), в отличие от гетеролиза, протекает достаточно легко (ур. 1, 2 табл. 8) с образованием двух радикалов:

$(t\text{-BuO})_3I \rightarrow t\text{-BuO}^{\bullet} + (t\text{-BuO})_2I^{\bullet}$

(2) (3)

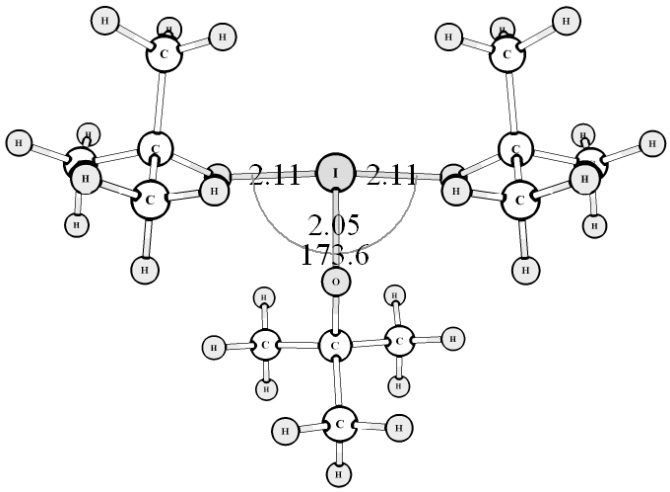


Рис. 8. Оптимизированная на B3LYP/DGDZVP уровне теории структура(t-BuO)$_3$I.

При взаимодействии *t*-BuONa и I_2 с точки зрения термодинамической возможности наиболее вероятно образование соединения (1), а не *трет*-бутилгипоиодита (ур. 3, 4 табл. 8). Соединение (1) образуется по следующим элементарным реакциям – ур. 5–9 (табл. 8). Иодирование насыщенных углеводородов трис(*трет*-бутилатом)иода (1) в присутствии иода термодинамически выгодно (ур. 10–13), так же как и *трет*-бутилгипоиодитом (ур. 1, 2, 5, 6 табл. 5).

Таблица 8. Вычисленные на B3LYP/DGDZVP уровне теории термодинамические параметры реакций соединений поливалентного иода, кДж/моль

№	Уравнение реакции	ΔH газ.фаза	ΔG		
			газ.ф.	CCl_4	CH_3CN
1.	$(t\text{-BuO})_3I \rightarrow (t\text{-BuO})_2I^{\bullet} + t\text{-BuO}^{\bullet}$	75	17	84	82
2.	$(t\text{-BuO})_3I \rightarrow (t\text{-BuO})_2I^{+} + t\text{-BuO}^{-}$	656	606	453	258
3.	$t\text{-BuONa} + I_2 \rightarrow t\text{-BuOI} + NaI$	-146	-134	-176	-167
4.	$3t\text{-BuONa} + 2I_2 \rightarrow (t\text{-BuO})_3I + 3NaI$	-435	-347	-527	-497
5.	$t\text{-BuO}^{-} + I_2 \rightarrow t\text{-BuO–I–I}^{-}$	-242	-201	-222	-188
6.	$t\text{-BuOI–I}^{-} + Na^{+} \rightarrow t\text{-BuOI} + NaI$	-418	-426	-151	33
7.	$t\text{-BuOI} + \text{t-BuO}^{-} \rightarrow (t\text{-BuO})_2I^{-}$	-188	-142	-165	-135
8.	$t\text{-BuO–I–I}^{-} + t\text{-BuO}^{-} \rightarrow (t\text{-BuO})_2I^{-} + I^{-}$	-92	-75	-116	-113
9.	$(t\text{-BuO})_2I^{-} + t\text{-BuOI} \rightarrow (t\text{-BuO})_3I + I^{-}$	42	63	-12	-29
10.	$CH_4 + (t\text{-BuO})_3I + I_2 \rightarrow CH_3I + t\text{-BuOH} + 2t\text{-BuOI}$	-71	-134	-84	-100
11.	$C_3H_8 + (t\text{-BuO})_3I + I_2 \rightarrow (CH_3)_2CHI + t\text{-BuOH} + 2t\text{-BuOI}$	-89	-142	-92	-107
12.	$C_6H_{12} + (t\text{-BuO})_3I + I_2 \rightarrow C_6H_{11}I + t\text{-BuOH} + 2t\text{-BuOI}$	-93	-146	-95	-112
13.	$C_6H_5\text{–}CH_3 + (t\text{-BuO})_3I + I_2 \rightarrow C_6H_5\text{–}CH_2I + t\text{-BuOH} + 2t\text{-BuOI}$	-84	-134	-88	-105
14.	$CH_4 + (t\text{-BuO})_2I^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + (t\text{-BuO})_2I\text{–}H$	251	247	261	252
15.	$C_3H_8 + (t\text{-BuO})_2I^{\bullet} \rightarrow (CH_3)_2CH^{\bullet} + (t\text{-BuO})_2I\text{–}H$	241	237	252	243
16.	$C_6H_{12} + (t\text{- BuO})_2I^{\bullet} \rightarrow C_6H_{11}^{\bullet} + (t\text{-BuO})_2I\text{–}H$	219	215	231	222
17.	$C_6H_5\text{-}CH_3 + (t\text{-BuO})_2I^{\bullet} \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_2^{\bullet} + (t\text{-BuO})_2I\text{–}H$	184	184	190	181
18.	$(t\text{-BuO})_2I^{\bullet} \rightarrow t\text{-BuO}^{\bullet} + t\text{-BuOI}$	38	-8	39	37
19.	$(t\text{-BuO})_2I^{\bullet} + I_2 \rightarrow (t\text{-BuO})_2I\text{–}I + I^{\bullet}$	113	121	110	106
20.	$(t\text{-BuO})_2I^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \rightarrow (t\text{-BuO})_2I\text{–}CH_3$	-146	-92	-168	-172
21.	$(t\text{-BuO})_2I^{\bullet} + (CH_3)_2CH^{\bullet} \rightarrow (t\text{-BuO})_2I\text{–}C_3H_7$	-151	-89	-166	-168
22.	$(t\text{-BuO})_2I^{\bullet} + C_6H_{11}^{\bullet} \rightarrow (t\text{-BuO})_2I\text{–}C_6H_{11}$	-132	-72	-140	-144
23.	$(t\text{-BuO})_2I^{\bullet} + C_6H_5\text{–}CH_2^{\bullet} \rightarrow (t\text{-BuO})_2I\text{-}CH_2\text{–}C_6H_5$	-92	-38	-97	-96
24.	$(t\text{-BuO})_2I^{\bullet} + I^{\bullet} \rightarrow (t\text{-BuO})_2I\text{–}I$	-63	-25	-63	-66
25.	$(t\text{-BuO})_2I\text{–}I \rightarrow 2t\text{-BuOI}$	-42	-84	-45	-43
26.	$(t\text{-BuO})_2I\text{–}CH_3 + I_2 \rightarrow CH_3I + 2t\text{-BuOI}$	-29	-79	-29	-27
27.	$(t\text{-BuO})_2I\text{–}CH(CH_3)_2 + I_2 \rightarrow (CH_3)_2CHI + 2t\text{-BuOI}$	-28	-82	-30	-32
28.	$(t\text{-BuO})_2I\text{–}C_6H_{11} + I_2 \rightarrow C_6H_{11}I + 2t\text{-BuOI}$	-29	-82	-38	-40
29.	$(t\text{-BuO})_2I\text{–}CH_2\text{-}C_6H_5 + I_2 \rightarrow C_6H_5\text{–}CH_2I + 2t\text{-BuOI}$	-25	-75	-33	-39

Рассмотрим процесс иодирования соединением (1) постадийно. При гомолизе трис(*трет*-бутилата)иода образуется *трет*-бутокси радикал (2) и иодонил радикал (3). В литературе постулируется, что оба этих радикала участвуют в реакциях отрыва водорода от алкана. *Трет*-бутокси радикал (2), как было показано выше, может взаимодействовать с алканом с образованием алкильного радикала, однако взаимодействие радикала (3) с алканом с образованием алкильного радикала термодинамически оказывается невозможным (ур. 14–17 табл. 8).

В какие реакции может вступать иодонил радикал (3)? В растворах термодинамически запрещенной является реакция дальнейшего распада радикала (3) до t-BuO$^{\bullet}$ и t-BuOI (ур. 18). Также невыгодным является взаимодействие радикала (3) с I_2 (ур. 19). Иодонил радикал (3) может вступить в реакцию с радикалом иода или алкильными радикалами (ур. 20–24). В результате реакции радикала (3) с I$^{\bullet}$ образуется димер, который легко распадается с образованием *трет*-бутилгипоиодита (ур. 25). При взаимодействии радикала (3) с углеводородными радикалами образуются промежуточные соединения, которые при взаимодействии с иодом образуют алкилиодид и *трет*-бутилгипоиодит – иодирующий агент (ур. 26–29). Однако, т.к. при радикальных реакциях концентрации радикалов в реакционной массе очень малы, вклад в процесс иодирования данных реакций (ур. 20–29) следует признать незначительным.

Итак, можно заключить, что образование такого устойчивого соединения как трис(*трет*-бутилат)иода процесс иодирования не останавливает полностью, но процесс существенно замедляет. На этих основаниях, можно предложить следующую схему процессов, протекающих при иодировании алканов системой t-BuONa/I_2 (схема 1).

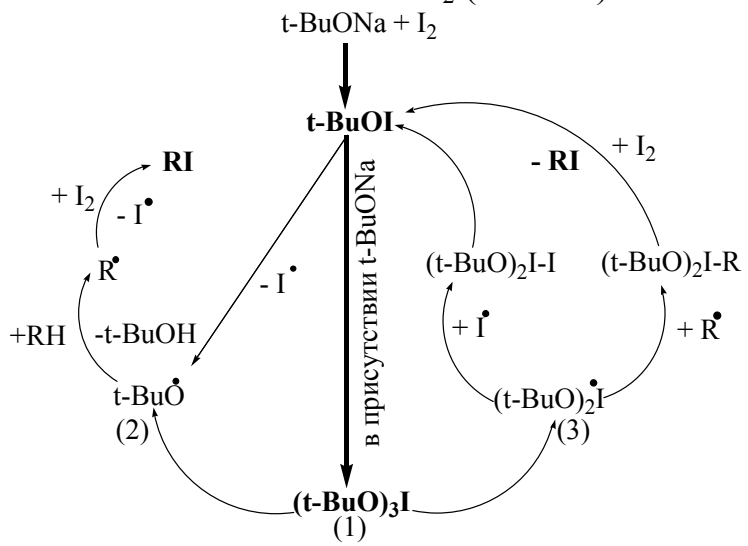


Схема 1. Схема иодирования алканов трет-бутилгипоиодитом, генерируемым in situ из трет-бутилата натрия и иода.

6. Побочные реакции и факторы, ингибирующие и активирующие свободнорадикальное иодирование

Влияние воды и щелочи на процесс иодирования: в литературе влияние следов воды и щелочи в реакционной массе на процесс свободнорадикального иодирования не обсуждается. Товарный продукт *трет*-бутилат натрия уже

содержит в себе незначительные количества щелочи (содержание *t*-BuONa 97%, Aldrich) и является очень гигроскопичным веществом, которое при взаимодействии с водой образует гидроксид натрия. Иод в присутствии щелочи легко окисляется до иодидов и гипоиодитов, последние в свою очередь легко переходят в иодаты (ур. 1, 2 табл. 9). Таким образом, под влиянием влаги иод выводится из реакции радикального иодирования, что не может не снижать выход целевого продукта. Нами показано, что при использовании неосушенных растворителей выход существенно снижается: иодциклогексана до 36% против 84%, бензилиодида до 13% против 50%. Итак, при иодирования алканов *трет*-бутилгипоиодитом, генерируемым *in situ* из *трет*-бутилата натрия и иода, принципиальное значение имеет использование сухих реактивов и сухой атмосферы.

Влияние добавок брома на процесс иодирования: известно, что добавление в реакционную смесь небольших количеств брома (20% мольных) улучшает воспроизводимость и выход иодирования *трет*-бутилгипоиодитом, например выход иодциклогексана повышается от 84% до 94% (R. Montoro, T. Wirth. Synthesis. 2005). Влияние брома объясняют тем, что гомолиз промежуточного гипотетически образующегося *трет*-бутилгипобромита протекает легче, чем *трет*-бутилгипоиодита. Однако, согласно нашим расчетам, термодинамика образования и гомолиза *трет*-бутилгипобромита и *трет*-бутилгипоиодита очень близки (ур. 3–6 табл. 9). Но образование соединения поливалентного брома $(t\text{-BuO})_3\text{Br}$ термодинамически менее выгодно, чем образование соединения поливалентного иода $(t\text{-BuO})_3\text{I}$ (ур. 7, 8), и равновесие между *t*-BuOBr и $(t\text{-BuO})_3\text{Br}$ в растворе смещено влево (ур. 9, 10).

Итак, повышение выхода при добавлении небольших количеств брома в реакционную массу объясняется тем, что *трет*-бутилгипобромит частично блокирует образование соединения $(t\text{-BuO})_3\text{I}$, образование которого тормозит, как показано выше, процесс иодирования алканов. Кроме того, бром будет легко взаимодействовать со щелочью (ур. 11, 12), тем самым препятствуя выводу иода из реакции иодирования.

Экспериментальное исследование селективности процессов иодирования и бромирования алкилароматических соединений. Алкил- и ацилгипоиодиты могут проявлять и свободнорадикальную, и электрофильную активность. Мы впервые экспериментально определили соотношение продуктов иодирования толуола и *м*-толуидина системой $t\text{-BuONa/I}_2$, для сравнения изучены также продукты бромирования толуола системой $t\text{-BuONa/Br}_2$.

Иодирование толуола системой $t\text{-BuONa/I}_2$ идет региоселективно – во всех экспериментах образуется только бензилиодид, а продуктов электрофильного иодирования или полииодирования методом ГХ-МС не обнаружено, что подтверждает результаты расчетов (раздел 3). Однако при иодировании более активированных аренов, например *м*-толуидина, такая селективность иодирования не сохраняется: образуется сложная, препаративно неделимая смесь продуктов, в которой преобладают продукты иодирования в ароматическое кольцо (соотношение между продуктами электрофильного

иодирования и радикального – 7,6:1 по данным ГХ-МС), а также образуется незначительное количество продуктов дииодорования. Возможно, в данном случае иодирование связано не только с образованием *t*-BuOI, но и с вполне вероятным иодированием молекулярным иодом в присутствие щелочи.

Бромирование толуола системой *t*-BuONa/Br_2 идет мене селективно, образуется смесь продуктов: бензилбромид, *n*-бромтолуол и *o*-бромтолуол в соотношении 14:1,2:1. Согласно расчетам, с точки зрения термодинамики *трет*-бутилгипобромит является более реакционноспособным соединением, чем *трет*-бутилгипоиодит, что и приводит к уменьшению селективности процесса бромирования.

Таблица 9. Вычисленные на B3LYP/DGDZVP уровне теории термодинамические параметры реакций, кДж/моль

№	Уравнение реакции	ΔH газ.фаза	ΔG		
			газ.ф.	CCl_4	CH_3CN
1.	$I_2 + 2OH^- \rightarrow OI^- + I^- + H_2O$	-456	-456	-368	-288
2.	$3OI^- \rightarrow IO_3^- + 2I^-$	-309	-288	-297	-268
3.	*t*-BuONa + Br_2 → *t*-BuOBr + NaBr	-138	-130	-188	-192
4.	*t*-BuONa + I_2 → *t*-BuOI + NaI	-146	-134	-176	-167
5.	*t*-BuOBr → *t*-$BuO^\bullet$ + $Br^\bullet$	151	113	159	155
6.	*t*-BuOI → *t*-$BuO^\bullet$ + $I^\bullet$	142	105	146	146
7.	3*t*-BuONa + $2Br_2$→ $(t\text{-BuO})_3Br$ + 3NaBr	-322	-238	-472	-485
8.	3*t*-BuONa + $2I_2$→ $(t\text{-BuO})_3I$ + 3NaI	-435	-347	-527	-497
9.	3*t*-BuOBr → $(t\text{-BuO})_3Br$ + Br_2	92	146	92	96
10.	3*t*-BuOI → $(t\text{-BuO})_3I$ + I_2	0	54	0	0
11.	$Br_2 + 2OH^- \rightarrow OBr^- + Br^- + H_2O$	-435	-431	-372	-314
12.	$3OBr^- \rightarrow BrO_3^- + 2Br^-$	-251	-230	-247	-226
13.	*t*-BuOI + CH_3OH → *t*-BuOH + CH_3OI	-4	-8	4	4
14.	$CH_3OI \rightarrow H_2C{=}O + HI$	-50	-91	-35	-47
15.	$CH_3OH + HI \rightarrow CH_3I + H_2O$	-34	-36	-41	-40
16.	*t*-BuOH + HI → *t*-BuI + H_2O	-9	-10	-26	-27

Влияние спиртов на процесс иодирования: добавление даже малых количеств спирта (0,1 экв. MeOH, EtOH или *t*-BuOH) в процесс иодирования с иодом и *трет*-бутилатом натрия полностью останавливает процесс иодирования (R. Montoro, T. Wirth. Synthesis. 2005). Это же было отмечено и нами: если для иодирования использовать не сублимированный *трет*-бутилат натрия (т.е. комплекс *t*-BuONa·*t*-BuOH), иодирование не идет вообще или продукты обнаруживаются только в следовых количествах. Согласно результатам расчетов, *трет*-бутилгипоиодит и спирт (первичный или вторичный) находятся в состоянии термодинамического равновесия (ур. 13 табл. 9), образующиеся при этом гипоиодиты легко разлагаются до соответствующих альдегидов или кетонов и иодоводорода (ур. 14), который способен восстанавливать алкилиодиды. Также с иодоводородом могут взаимодействовать спирты с образованием алкилиодида и воды (ур. 15, 16), с последней будет легко взаимодействовать *трет*-бутилат натрия, приводя, как

уже отмечалось выше, к ряду отрицательно влияющих на процесс иодирования реакций.

Все эти реакции хорошо объясняют негативное влияние первичных и вторичных спиртов на процесс радикального иодирования алканов *трет*-бутилгипоиодитом. Однако объяснить влияние *трет*-бутилового спирта только этими реакциями невозможно. Наши расчеты показали, что трис(*трет*-бутилат)иода (1) легко сольватируется спиртами. Общая энергия сольватации соединения (1) в метаноле составила -15 кДж/моль, в то время как в малополярных растворителях энергия имеет положительное значение (например, в четыреххлористом углероде ΔE_{solv} = 53 кДж/моль), т.е. $(t\text{-BuO})_3I$ дестабилизируется. Модель PCM при расчетах в растворе учитывает только полярность растворителя и не учитывает специфической сольватации молекул. Нам удалось найти стационарную структуру $(t\text{-BuO})_3I$, сольватированную одной молекулой спирта (метилового и *трет*-бутилового). Такая сольватация термодинамически выгодна (с метиловым спиртом ΔG_{CCl4} = -13 кДж/моль, с *трет*-бутиловым спиртом ΔG_{CCl4} = -15 кДж/моль) и объясняется образованием водородной связи между водородом гидроксильной группы спирта и кислородом трис(*трет*-бутилата)иода (рис. 9).

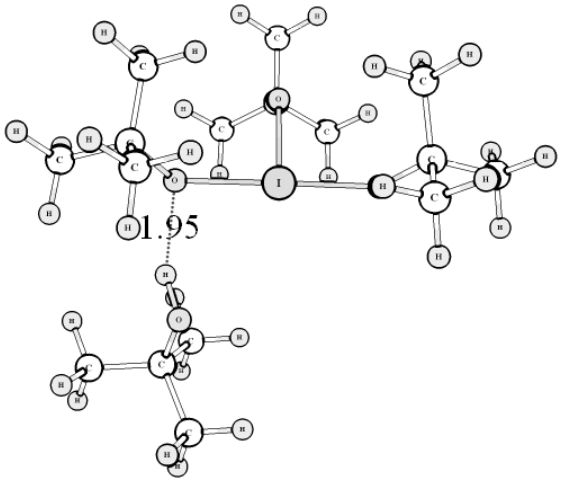


Рис. 9. Оптимизированная на B3LYP/DGDZVP уровне теории структура $(t\text{-BuO})_3I$, сольватированная одной молекулой трет-бутилового спирта.

Таким образом, в присутствии спиртов трис(*трет*-бутилат)иода дополнительно стабилизируется, что может вывести его из дальнейших превращений и тем самым остановить процесс иодирования полностью.

ВЫВОДЫ:

1.Впервые проведено детальное исследование расчетных возможностей полноэлектронного базисного набора DGDZVP в рамках метода функционала плотности для иодсодержащих соединений. Показано, что в сравнении с псевдопотенциалом базисный набор DGDZVP дает наиболее адекватные результаты в предсказании структурных и спектральных параметров органических и неорганических соединений иода, а также в описании термодинамических и кинетических параметров реакций с участием иода и других галогенов.

2. Впервые проведено комплексное теоретическое исследование реакций радикального иодирования алканов в различных средах. Рассчитаны термодинамические параметры реакций радикального иодирования ряда субстратов *трет*-бутилгипоиодитом в газовой фазе и в растворах в рамках метода РСМ. Доказана наибольшая термодинамическая выгодность радикального иодирования насыщенных углеводородов *трет*-бутилгипоиодитом в сравнении с другими реагентами.

3. Найдены переходные состояния, вычислены энергии активации и константы скоростей основных стадий радикального иодирования метана *трет*-бутилгипоиодитом. Результаты расчетов показывают сравнительно низкий энергетический барьер отщепления атома водорода под действием *трет*-бутокси радикала.

4. Выявлены побочные маршруты реакций свободнорадикального иодирования алканов *трет*-бутилгипоиодитом и причины ингибирующего действия воды, спиртов и щелочей. Предсказана высокая термодинамическая вероятность образования соединения поливалентного иода $(t\text{-BuO})_3\text{I}$ в ходе иодирования алканов *трет*-бутилгипоиодитом и установлено, что его образование служит одним из ингибирующих факторов.

5. Впервые рассчитаны поверхности потенциальной энергии свободно-радикального иодирования алканов и проведено сравнение кинетических параметров реакций иодирования с реакциями хлорирования и бромирования.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Poleshchuk O. Kh., Yureva (Yarkova) A. G., Filimonov V. D., Frenking G. Study of a surface of the potential energy for processes of alkanes free-radical iodination by B3LYP/DGDZVP method // J. Mol. Struct. Theochem. T. 912 (1 – 3). P. 67 – 72;

2. Юрьева (Яркова) А. Г., Полещук О. Х., Филимонов В. Д. Сравнительное изучение возможностей полноэлектронного базисного набора и псевдопотенциала для атома иода в квантово-химических расчетах иодсодержащих соединений методом функционала плотности // Журнал структурной химии. 2008. Т.49, № 3. С. 567 – 571;

3. Юрьева (Яркова) А. Г., Полещук О. Х., Филимонов В. Д. Исследование поверхности потенциальной энергии реакции иодирования алканов на основании теории функционала плотности // Бутлеровские сообщения. 2008. 13 (2). С. 28 – 35;

4. Полещук О. Х., Юрьева (Яркова) А. Г., Фатеев А. В., Бранчаделл В. Исследование электронного строения комплексов SO_3 и I_2 на основании теории функционала плотности.// Бутлеровские сообщения. 2006. Т.9 (4). С.10–20;

5. Юрьева (Яркова) А. Г., Тетушкина Е. А. Теоретическое и экспериментальное исследование свободно-радикального иодирования алканов // Тезисы VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» 14 – 15 мая 2007. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. С. 171–172;

6. Юрьева (Яркова) А. Г. Теоретическое и экспериментальное обоснование новых подходов к иодированию насыщенных углеводородов // Тезисы докладов X Молодежной конференции по органической химии 26 – 30 ноября 2007. – Уфа: изд-во «Реактив», 2007. С. 327;

7. AnnaYureva (Yarkova), Victor Filimonov, Oleg Poleshchuk. DFT Study of reactions Between Hydrocarbons and Iodinating Agents // Eight triennial congress of the world association of theoretical and computational chemists: Programme book. 14 – 19 September 2008. – Sydney, Australia. 2008. P. 148;

8. Oleg Poleshchuk , AnnaYureva (Yarkova), Victor Filimonov. Estimation of dgdzvp basis set possibility of application to iodination processes. // Electronic Structure: Principles and Aplications. ESPA 2008. Book of Abstracts. 2 – 5 september 2008. – Palma de Mallorca, Spain. 2008. P. 81;

9. Юрьева (Яркова) А. Г. Квантово-химическое исследование поверхностей потенциальной энергии реакций свободно-радикального иодирования алканов. // Сборник материалов Всероссийской молодежной конференции по математической и квантовой химии 06 октября – 09 октября 2008 года. – г. Уфа. С. 113 – 114;

10. Poleshchuk O., Yureva (Yarkova) A., Filimonov V., Frenking G. The free-radical mechanism of the reactions between hydrocarbons and iodinating agents: DFT study. // Program and Abstracts of the 12th European Symposium on Organic Reactivity. 6 – 11 september 2009. – Haifa, Israel. 2009. P. 66.