

## **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ИНТЕРМЕДИАТОВ ЭПИХЛОРИДРИНА И ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА**

**К.Х. Жапаргазинова**

*Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова*

Известно, что состав аминоэпоксисодержащих производных пиридина зависит от реакционной активности  $\alpha$ -оксидного цикла интермедиатов [1]. Состав образующихся полупродуктов и продуктов зависит от направления раскрытия  $\alpha$ -оксидного цикла, локализации неподеленных пар гетероатомов функциональных групп интермедиатов. Расчет делокализованных молекулярных орбиталей (МО) промежуточных продуктов реакции ЭХГ и пиридина [2-4], воспроизводит довольно точно электронное строение нестабильных соединений, однако не приближает квантовомеханическое описание электронной структуры интермедиатов к классическим представлениям о валентных парах и связывающих орбиталях. Применение локализованных молекулярных орбиталей (ЛМО)  $\alpha$ -аминоэпоксидов позволяет установить тонкие конформационные эффекты исследуемых объектов.

Концепция локализации основана на том, что решение уравнений Хартри-Фока для систем с закрытой оболочкой выполняется лишь при унитарном преобразовании занятых молекулярных орбиталей. По Леннард-Джонсу, Рюденбергу [5] критерием максимальной локализации является условие минимального кулоновского отталкивания всех электронных пар.

Цель работы - расчет ЛМО интермедиатов ЭХГ и производных пиридина для установления структуры n-пар гетероатомов эпоксидного и пиридинового циклов, позволяющее определить направления протекания реакции на промежуточных стадиях.

### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Для определения типа гибридизации и пространственной направленности неподеленной электронной пары у атомов азота в модельных исходных соединениях и  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -изомерах N-(2,3-эпоксипропил)циан- и N-(2,3-эпоксипропил)-карбоксопиридиний-ионов, некоторых их дизамещенных производных квантово-химическим полуэмпирическим методом проведены расчеты ЛМО и гибридных орбиталей (ГО) с использованием критерия максимального межэлектронного расстояния по Бойсу. Вычисления локализованных МО проводились с использованием алгоритма Стюарта.

Анализ ЛМО исходного 3-цианпиридина свидетельствует, что в молекуле имеются две неподеленные электронные n-пары: у пиридинового атома азота и атома азота нитрильной группы. n-пара пиридинового атома азота имеет следующий атомно-орбитальный состав МО:

$$0.8348 (2s) + 0.2744 (2p_x) + 0.4619 (2p_y),$$

что говорит о неравноценном вкладе s- и p- орбиталей в МО. Степень локализации электронной плотности n-пары составляет 98.56%, критерий Бойса равен 1.0293. Вклад s-орбиталей в ГО составляет 70.71%, p-вклад-29.29% подтверждая тем самым, что n-пара пиридинового атома азота имеет больше s-характер и гибридизация соответствует смешанному  $s^{7/10} p^{3/10}$  типу. Атом азота нитрильной группы, образующий две взаимно перпендикулярные  $\pi$ -связи и одну  $\sigma$ -связь с атомом углерода имеет n- электронную пару с более преимущественным s-характером в сравнении с пиридиновым атомом азота. Доля s-вклада составляет 84.27%, p-вклада-15.73%. Гибридизация смешанного типа и соответствует  $s^{8/10} p^{2/10}$ . Критерий Бойса по максимальному межэлектронному расстоянию равен 1.0090, что соответствует 99.55% локализации электронной плотности n-пары на данном атоме и ЛМО имеет орбитальный состав:

$$0.9160 (2s) - 0.3953 (2p_x) + 0.0166 (2p_y) + 0.0007 (2p_z).$$

Введение второй нитрильной группы в качестве заместителя в положение 5 гетероцикла на 0.11% уменьшает степень локализации n-пары на пиридиновом атоме азота и не изменяет центрирования электронной плотности n-пары на нитрильном атоме азота (99.54%). Одинаковые значения критерия Бойса-1.0093 подтверждают равноценность положений 3 и 5 пиридинового кольца в отношении распределения электронной плотности в нитрильных группах. В атомно-орбитальном составе ЛМО n-пар атомов азота нитрильных групп в положении 3 и 5 пиридинового кольца перераспределение электронной плотности происходит лишь в пределах p-орбиталей, что в целом подтверждает вышесказанное:

$$(\text{положение } 3) 0.9163 (2s) - 0.3943 (2p_x) + 0.0159 (2p_y) - 0.0012 (2p_z)$$

$$(\text{положение } 5) 0.9163 (2s) + 0.2015 (2p_x) - 0.3393 (2p_y) - 0.0004 (2p_z)$$

В молекуле 4-цианпиридина, стерически более выгодного для взаимодействия с ЭХГ, степень локализации электронной плотности n-пары на атоме азота гетероцикла равна 98.63% (критерий Бойса-1.0278), на атоме азота нитрильной группы 99.55% (критерий-1.0090). Доля s-вклада для пиридинового атома азота в ГО составляет 70.48%, p-вклада-29.52%, тип гибридизации смешанный-  $s^{7/10} p^{3/10}$ . Орбитальный состав ЛМО характеризует полную локализацию электронной плотности n-пар на соответствующих атомах:

$$(N_{py}) \quad -0.8338 (2s) - 0.2737 (2p_x) - 0.4650 (2p_y)$$

$$(N_{CN}) \quad 0.9158 (2s) - 0.2009 (2p_x) - 0.3413 (2p_y) - 0.0003 (2p_z)$$

При наличии в качестве заместителя карбоксильной группы в молекуле исходной никотиновой кислоты присутствуют две n-пары атомов кислорода карбонильной и гидроксильных групп. Электронная плотность локализована в них соответственно на 99.86% и 99.77%. Степень локализации электронной плотности n-пары на пиридиновом атоме азота равна 98.58% (критерий-1.0290). Доля s-вклада составляет 70.80%, p-вклада- 29.20%, что показывает незначительное влияние природы заместителя на валентное состояние n-пары атома азота гетероцикла. Следует отметить, что атомно-орбитальный состав ЛМО n-пар атомов кислорода карбонильной и гидроксильных групп характеризуется отсутствием электронной плотности на  $2p_z$ -орбиталях :

$$\begin{aligned} (O_{C=O}) & -0.9556 (2s) + 0.1618 (2p_x) - 0.2435 (2p_y) \\ (O_{OH}) & - 0.8999 (2s) - 0.2013 (2p_x) + 0.3838 (2p_y) \end{aligned}$$

В случае пиридиндикарбоновых кислот при симметричном 3,5-расположении функциональных групп состав ЛМО n-пары атома азота гетероцикла характеризуется также преобладающим вкладом s-орбиталей (71.03%) и меньшим вкладом p-орбиталей (28.97%):

$$(N_{py}) \quad 0.8364 (2s) + 0.2739 (2p_x) + 0.4586 (2p_y)$$

Таким образом, анализ атомно-орбитального состава локализованных МО исходных моно- и дизамещенных пиридинпроизводных показал, что n-пара пиридинового атома азота с преобладающим s-характером практически полностью центрирована на данном атоме и наличие заместителей в гетероцикле существенно не изменяет валентного состояния n-пары.

В модельных промежуточных N-(2,3-эпоксипропил)циан- и карбоксипиридиний-ионах при реализации n-пары пиридинового атома азота в донорно-акцепторном связывании с атомом углерода метиленовой группы ЭХГ рассмотрена связевая локализация электронной плотности. В N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-ионе локализация на двухцентровой связи N-C составляет 64.63% и 34.14% (критерий-1.8716) для атомов азота и углерода соответственно. Анализ орбитального состава ЛМО атома азота указанной связи показывает преобладание p-характера:

$$0.5418 (2s) - 0.3031 (2p_x) + 0.5107 (2p_y) - 0.0063 (2p_z)$$

Для ЛМО атома углерода метиленовой группы вклад s-орбиталей значительно меньше вклада p-орбиталей в связевую локализацию:

$$0.2499 (2s) + 0.2568 (2p_x) - 0.4604 (2p_y) - 0.0329 (2p_z)$$

При наличии нитрильной группы в  $\alpha$ -положении степень локализации электронной плотности на связи между пиридиновым и эпоксидными фрагментами составляет соответственно 64.94% и 33.85% (критерий Бойса-1.8645). Соотношение s- и p-вкладов в связевую ЛМО для атома азота равно 46.09% и 53.94% :

$$- 0.5471 (2s) - 0.3036 (2p_x) - 0.5076 (2p_y) - 0.0183 (2p_z)$$

Для атома углерода вклад р-орбиталей в связь N-C составляет 81.8% :

$$-0.2483 (2s) + 0.2786 (2p_x) + 0.4460 (2p_y) + 0.0249 (2p_z)$$

В  $\gamma$ -положении нитрильной группы, по результатам расчета, локализация электронной плотности на связи N-C имеет следующий состав: C- 34.32%, N- 64.46% и критерий равен 1.8751. Преобладание доли р-орбиталей обоих атомов в формировании состава ЛМО очевидна.

Локализация на связи N-C для N-(2,3-эпоксипропил)-3,5-дицианпиридиний-иона, как показывает расчет, имеет следующий состав: N- 65.25%, C- 33.51%, с критерием Бойса -1.8583. Вклад р-орбиталей пиридинового атома азота в связевую ЛМО (53.73%) превышает вклад s-орбиталей (46.25%). Наличие второй нитрильной группы, вследствие эффекта сопряжения, оттягивает электронную плотность из пиридинового кольца и участие атома азота в связевой локализации незначительно возрастает.

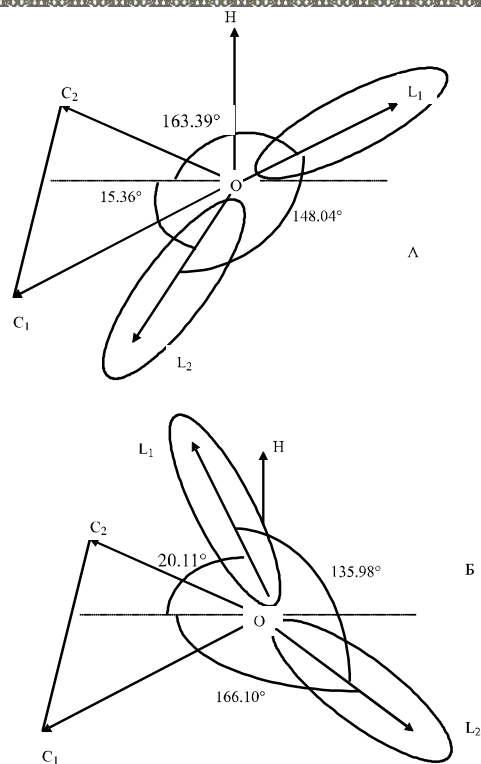
В состав промежуточных интермедиатов N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона входит эпоксидное кольцо, содержащее атом кислорода с двумя n-парами, направленность и локализация которых обуславливает образование химической связи на последующих стадиях реакции. Уточнение пространственной ориентации n-пар и типа гибридизации атома кислорода проведено с целью выяснения роли нитрильной группы как заместителя и определения раскрытия оксиранового цикла со стороны связи C-O в молекулах дицианзамещенных производных. Известно [6], что наиболее вероятное раскрытие эпоксидного кольца со стороны связи H2C-O. В случае N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона оценка локализации электронных n-пар атома кислорода составляет 99.95% и 97.81%. Центрирование электронной плотности n-пар на атоме кислорода, согласно критерия Бойса 1.0011 и происходит полностью без остаточных явлений на соседних атомах. Две n-пары атома кислорода состава

$$L1 \quad 0.9586 (2s) - 0.0992 (2p_x) - 0.2652 (2p_y) - 0.0216 (2p_z)$$

$$L2 \quad 0.0197 (2s) + 0.1852 (2p_x) - 0.0769 (2p_y) + 0.9682 (2p_z)$$

показывают преобладающую долю s-вклада (91.93%) для первой и р-вклада (97.77%) для второй n-пары и соответственно  $s^{9/10}p^{1/10}$ ,  $s^{1/10}p^{9/10}$  смешанный тип гибридизации.

Расчет углов, образуемых n-парами атома кислорода с плоскостью оксиранового кольца, составляет 163.39° для L1 и 15.36° для L2, следовательно n-пары не находятся в одной плоскости с H2C-O и HC-O связями (рисунок). Угол между направлениями обеих n-пар равен 148.04° и присоединение последующих молекулярных фрагментов будет происходить в соответствии с направленностью гибридных орбиталей.



Рисунок

Направленность ЛМО неподеленных пар атома кислорода в промежуточном N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-ионе (А), N-(2,3-эпоксипропил)-2-циан-5-винилпиридиний-ионе (Б)

Наличие второй нитрильной группы в молекулах N-(2,3-эпоксипропил)-3,5-дицианпиридиний-иона не влияет на степень локализации n-пар атома кислорода (99.98% и 97.79%), критерии равны 1.0004 и 1.0456 соответственно.

Состав ЛМО двух n-пар

$$L_1 \quad 0.9596 (2s) - 0.2559 (2p_x) - 0.0465 (2p_y) - 0.1063 (2p_z)$$

$$L_2 \quad 0.0062 (2s) - 0.3735 (2p_x) + 0.1052 (2p_y) + 0.9096 (2p_z)$$

свидетельствует, что тип гибридизации остается смешанным.

В молекуле N-(2,3-эпоксипропил)-2-циан-5-винилпиридиний-иона степень концентрации электронных n-пар атома кислорода составляет 97.74% и 99.98%, критерий Бойса –1.0467 и 1.0004 соответственно. Состав n-пар атома кислорода также подтверждает, большой s-вклад в ГО для 1-ой n-пары и p-

вклад для второй n-пары атома кислорода, тип гибридизации соответствует  $s^{9/10}p^{1/10}$  и обратное соотношение для  $L_2$ .

$$L_1 \quad -0.9597 (2s) - 0.1972 (2p_x) + 0.1028 (2p_y) - 0.1715 (2p_z)$$

$$L_2 \quad -0.0041 (2s) - 0.6883 (2p_x) - 0.2520 (2p_y) + 0.6634 (2p_z)$$

Угол  $L_1$  и  $L_2$  с плоскостью эпоксидного цикла составляет  $20.11^\circ$  и  $166.10^\circ$  соответственно. Величина угла между направлениями обеих n-пар атома кислорода равна  $135.98^\circ$ .

Таким образом, в моно- и дизамещенных интермедиатах ЭХГ и производных пиридина путем локализации электронной плотности методом Бойса по связи С-О эпоксидного цикла установлено преобладание р-вклада орбиталей со стороны атома кислорода. Это свидетельствует о наибольшей вероятности разрыва связи со стороны незамещенного атома углерода СН<sub>2</sub>-О связи, что согласуется с экспериментальными данными. Расчет углов и пространственной ориентации электронных n-пар атома кислорода в указанных соединениях подтверждает данное направление химических превращений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ергожин Е.Е., Рафиков С.Р., Иманбеков К.И., Менлигазиев Е.Ж. Олигомеры на основе эпихлоргидрина и пиридинкарбоновых кислот, обладающие катионо- и анионообменными свойствами // ВМС, 1984.- Т.26А, №5. - С. 989-992.
2. Иманбеков К.И., Жапаргазина К.Х. Квантово-химический расчет структуры модельных соединений реакции эпихлоргидрина с пиридинкарбоновыми кислотами и цианпиридинами // Алматы, Вестник КазГУ, сер. хим.- 1999.- №3(15).- С.161-164.
3. Жапаргазина К.Х., Иманбеков К.И., Нусипова А.М. Спектроскопическое исследование механизма реакции эпихлоргидрина с 3-цианпиридином // Алматы, Вестник КазГУ, сер. хим.- 1999.- №3(15).- С.164-166.
4. Иманбеков К.И., Жапаргазина К.Х., Ергожин Е.Е. Исследование механизма реакции эпихлоргидрина с цианпиридинами // Докл. НАН РК. - Алматы, 2000.- №1.- С.50-53.
5. Шальве О, Додель Р., Динь С. и др. Локализация и делокализация в квантовой химии. -М.: Мир, 1978.- 411 с.
6. Мулдахметов З.М., Аяпбергенов К.А., Май И.И., Фазылов С.Х. Структура производных окиси этилена. - Алма-Ата, 1973.- 150 с.

### Түйіндемe

*Бұл мақалада N-(2,3-эпоксипропил) цианпиридиний- және и N-(2,3-эпоксипропил)-карбокспиридиний интермедиаттардың оттегі атомындағы n-электрон жұбының кеңістікте орналасуы және*

гетероатомдардың гибридтелу түні есептелді. Келесі химиялық өзгерістердегі аралық тұрақсыз қосылыстардың әрекеттесу бағыты көрсетілген.

#### *Resume*

*The article considers the types of hybridization of heteroatoms and specifies spatial orientation of n-pairs of oxygen atom in intermediates N-(2,3-epoxypropyl)-cyanopyridinyl- and N-(2,3-epoxypropyl)carboxypyridinyl-ions. The direction of interaction of intermediate*

УДК 542.943.7;547.592.12

## **СИНТЕЗ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ**

**А.К. Жармагамбетова, А.С. Ауезханова, Б.К. Дюсеналин**

*Институт органического катализа и электрохимии им.*

*Д.В.Сокольского, г.Алматы*

**Ж.К. Шоманова**

*НИИ НХТМ, г.Алматы*

В последние годы благодаря развитию нанотехнологий появилась возможность направленного конструирования новых типов катализаторов с однородными наноразмерными частицами (НРЧ) активной фазы. Для стабилизации, микрокапсулирования, модифицирования НРЧ катализаторов во многих методиках используются полимеры [1].

Катализаторы, приготовленные взаимодействием растворов металлов платиновой группы с линейными полимерами, содержащими функциональные группы, являются активными катализаторами процессов гидрирования [2] и окисления [3] в мягких условиях при температурах 30-50°C и атмосферном давлении, что сближает их по свойствам с биокатализаторами. Однако такие системы нестабильны, часто их каталитическая активность лимитируется процессами диффузии субстратов к активным центрам – наночастицам металлов, расположенным внутри полимерной матрицы [2].

Разработанный нами способ последовательного закрепления на неорганических адсорбентах вначале полимера, а затем металла, приводит к значительному улучшению свойств каталитических систем.

В настоящей работе приведены результаты электронномикроскопических и каталитических исследований кобальтовых нанесенных на оксиды систем,