

Теоретическое моделирование влияния цеолитов групп $\text{Na}^+_x(\text{H}_2\text{O})_y[\text{Al}_a\text{Si}_b\text{O}_c]$, $\text{Ca}_x[\text{H}_2\text{O}]_y\text{Al}_a\text{Si}_b\text{O}_c$, $\text{Al}_a\text{P}_b\text{O}_c$ на стабилизацию переходного состояния образования гидрированных пиранов по реакции Принса

© Пасько⁺ Павел Александрович, Вакулин* Иван Валентинович
и Талипов Рифкат Фаатович

Башкирский государственный университет. Кафедра органической и биоорганической химии.
ул. 3. Валиди, 32. г. Уфа, 450076. Тел./факс: (347) 229-97-29. E-mail: pasko.pav62@gmail.com

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: Реакция Принса, гидрированные пираны, молекулярная динамика, переходное состояние, цеолиты.

Аннотация

Методами молекулярной динамики с использованием силового поля Universal, показана возможность избирательной стабилизации переходного состояния образования 4-алкиламещенных гидрированных пиранов по реакции Принса в присутствии цеолитов элементного состава $\text{Na}^+_x(\text{H}_2\text{O})_y[\text{Al}_a\text{Si}_b\text{O}_c]$, $\text{Ca}_x[\text{H}_2\text{O}]_y\text{Al}_a\text{Si}_b\text{O}_c$, $\text{Al}_a\text{P}_b\text{O}_c$. В качестве модельных алкенов использовались этилен, пропилен, изобутилен, бутен-1 и бутен-2. Образование гидрированных пиранов по реакции Принса рассмотрено, как присоединение димера формальдегида по кратной связи алкена. Участие димеров формальдегида в образовании 1,3-диоксанов и гидрированных пиранов по реакции Принса, а также соотношение термодинамических параметров указанных процессов обоснованы нашими предшествующими исследованиями. Структуры переходных состояний найдены в приближении MP2/6-31G(d,p) и соответствуют реакции присоединения димера формальдегида по кратной связи алкена. Оценка энергии взаимодействия переходных состояний с полостями цеолитов проводилась с использованием «замороженных» структур. Характер взаимодействия и энергия стабилизации переходных состояний на материалах с развитой поверхностью определялись с помощью модуля Adsorption Locator в программе Accelrys Material Studio 5.5.

Показано, что величина энергии стабилизации переходных состояний зависит от диаметра пор цеолитов, при этом найденная зависимость имеет экстремальный характер. Максимум стабилизации достигается при размерах пор цеолитов, сопоставимых с линейными размерами переходного состояния, в этом случае оно помещается в полости. Установлено, что элементный состав цеолитов заметно не влияет на величину стабилизационного эффекта и диаметр пор, при котором он наблюдается. По данным расчетов диаметр пор цеолитов рассмотренных групп, при котором наблюдается максимальная стабилизация переходного состояния, находится в пределах 6.0-7.5 Å.