

**Salahadenova G.K., Beisebekov M.M., Iminova R.S., Zhumagaliyeva Sh.N.,
Beisebekov M.K., Abilov Zh.A.**

Al-Farabi Kazakh national university, Chemistry department

Composition gels on the basis of nonionogenic polymers - polyacrylamide and inorganic polymer bentonite clay. Quantitatively sorption of metals by gels and influence of external and internal factors to it was investigated. It is established, that with increasing of content bentonite clay in composite the sorption capability is raised.

УДК 542.8:541.5

СИНГЛЕТНЫЕ И ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ С₂-КАРБЕНОВ В ПРОТОННОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКЕ

Е.Е.Дильмухамбетов, С.Н.Тусупбаев, С.Т.Казакбаев

Институт проблем горения Казахского национального университета им.аль-Фараби
050012, г.Алматы, ул.Богенбай батыра, 172, esen.dil@yandex.ru

Квантовохимическими расчетами установлено влияние синглет-триплетного расщепления в С₂-карбенах на внутримолекулярную протонную перегруппировку с минимальными энергиями активации. Показано, что энергетические барьеры протонной перегруппировки по механизму 1→2 сдвига соответствуют пересечениям потенциальных поверхностей синглетных состояний для винилидена, синглетных и ближайших триплетных состояний для этилидена.

Введение

Карбены – чрезвычайно реакционноспособные нейтральные частицы, в которых один из атомов углерода соединен ковалентными связями только с двумя группами, и, соответственно, обладает двумя несвязанными электронами. Наличие двух несвязанных электронов определяет реакционную способность и селективность карбенов в реакциях присоединения к алкенам и внедрения в ординарные связи. Реакционная способность в значительной степени зависит от электронного состояния карбенов – синглетного или триплетного. Синглетные карбены более активны, чем триплетные в реакциях присоединения к алкенам, при этом они проявляют строгую стереоспецифичность в отличие от триплетных карбенов. Для триплетных карбенов характерны реакции отщепления от алканов атомов водорода с образованием свободных радикалов. Величина синглет-триплетного расщепления в карбенах является важной характеристикой, существенно влияющей на химические свойства карбенов и внутримолекулярные перегруппировки с инверсией спина [1].

Квантовохимические расчеты протонной перегруппировки по механизму 1→2 сдвига протона в этилене выполнялись ранее неоднократно различными методами [1 - 3] включая и неэмпирические. Однако, в этих расчетах не учитывалась возможность взаимных превращений синглетных и триплетных состояний карбенов и их роль в протонной перегруппировке. Между тем, такие превращения более чем вероятны при учете спин-орбитального взаимодействия, снимающего запрет по спину для переходов между состояниями с различной мультиплетностью [4].

В настоящей работе выполнены квантовохимические расчеты синглетных и триплетных состояний этилена, ацетилен, этилидена и винилидена, изменений поверхностей потенциальных энергий (ППЭ) в зависимости от внутренних координат и определены области пересечения ППЭ триплетных и синглетных состояний. Предложены механизмы протонной перегруппировки с минимальными энергиями активации 1→2 сдвига для

этилидена и винилидена.

Расчеты выполнялись методом теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного потенциала B3LYP [5, 6] в стандартном базисе.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена энергетическая диаграмма синглетных и ближайших триплетных состояний этилена и этилидена, а также переходных состояний между ними. Согласно расчетам энергия вертикального возбуждения этилена равна 104,1 ккал/моль, что весьма близко к экспериментальному значению 100,5 ккал/моль [3]. Энергия синглет-триплетного адиабатического перехода равна 63,9 ккал/моль, что также согласуется с экспериментальным значением 58 ± 3 ккал/моль [3]. Вертикально возбужденный этилен релаксирует в глобальный минимум через три седловые точки с близкими энергиями около 82 ккал/моль.

В правой части диаграммы представлены энергетические состояния этилидена и переходных состояний протонной перегруппировки по механизму 1→2 сдвига. Основное состояние этилидена является триплетным с энергией на 6,8 ккал/моль ниже, чем энергия синглетного состояния.

Энергетический барьер перехода этилиден (T) → этилен (T) в результате 1→2 сдвига протона метильной группы оставляет 46,1 ккал/моль, соответствующий барьер для перехода этилиден (S) → этилен (S) равен всего 2,3 ккал/моль. Оптимизированные структуры переходных триплетного и синглетного состояний показаны на рисунке 2.

Таким образом, энергетически предпочтительным является протонная перегруппировка через синглетное переходное состояние с малой энергией активации. Поскольку основное состояние этилидена является триплетным, то его превращение в синглетное переходное состояние возможно только в результате безызлучательных синглет-триплетных переходов этилидена. Величина спин-орбитального взаимодействия в триплетных карбенах из-за наличия двух неспаренных электронов может быть вполне достаточной для безызлучательных синглет-триплетных переходов, особенно в точках или линиях пересечения ППЭ синглетных и триплетных состояний.

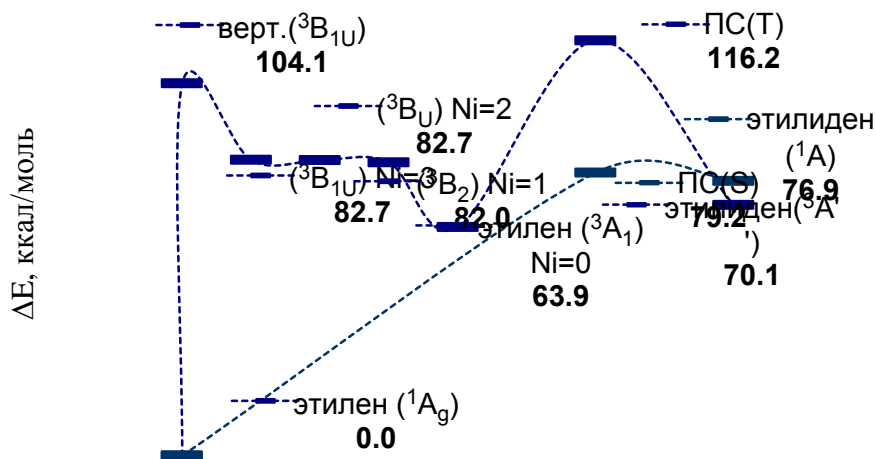


Рисунок 1 – Энергетическая диаграмма синглетных и ближайших триплетных состояний этилена и этилидена

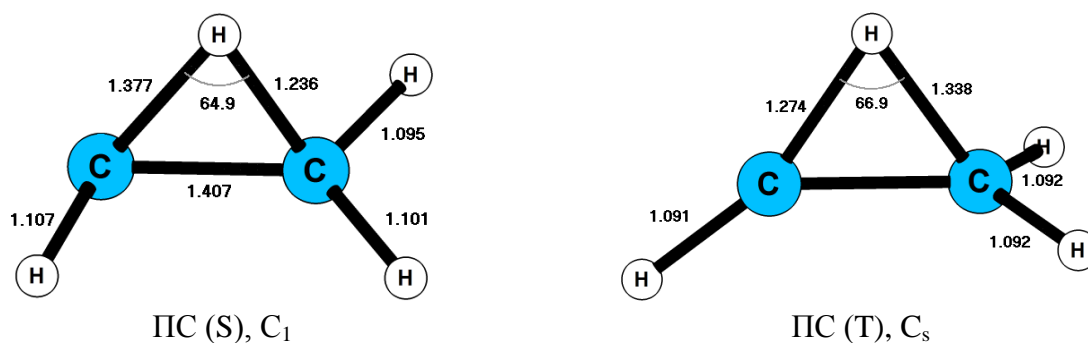


Рисунок 2 – Геометрические структуры переходных состояний – синглетного ПС (S) и триплетного ПС (T) 1→2 сдвига протона этилидена

Для определения областей пересечения ППЭ синглетного и триплетного этилидена были выполнены соответствующие расчеты полных энергий в зависимости от внутренних координат молекул. Простейшей внутренней степенью свободы является вращение метильной группы вокруг оси вдоль линии связи С-С. Результаты расчетов изменения энергий по отношению к энергии основного состояния этилена показывают, что кривые ППЭ синглетного и триплетного этилидена при внутреннем вращении не пересекаются. Барьеры внутреннего вращения этилидена в синглетном и триплетном состоянии равны 12,0 и 0,3 ккал/моль, соответственно. Этилиден в триплетном состоянии подвержен практически свободному внутреннему вращению вокруг оси вдоль линии связи С-С подобно этану.

Пересечения ППЭ синглетных и триплетных состояний этилидена обнаруживаются при варьировании валентных углов ССН, которые изменяются при деформационных колебаниях. Деформационные колебания метильной группы приводят к сближению и даже пересечению ППЭ синглетного и триплетного состояний этилидена при энергиях, близких к энергии синглетного переходного состояния 1→2 сдвига протона, и относительно небольших амплитудах колебаний. На рисунке 3 представлены кривые ППЭ при варьировании угла α , соответствующему деформационному колебанию С-С-Н. В минимуме валентный угол α равен 105° и 134° для синглетного и триплетного состояний, соответственно; пересечение синглетной и триплетной кривой происходит при $\alpha = 110^\circ$ и $\Delta E = 77,2$ ккал/моль. Точка пересечения находится вблизи обоих минимумов и лежит всего на 7 ккал/моль выше энергии минимума триплетного этилидена.

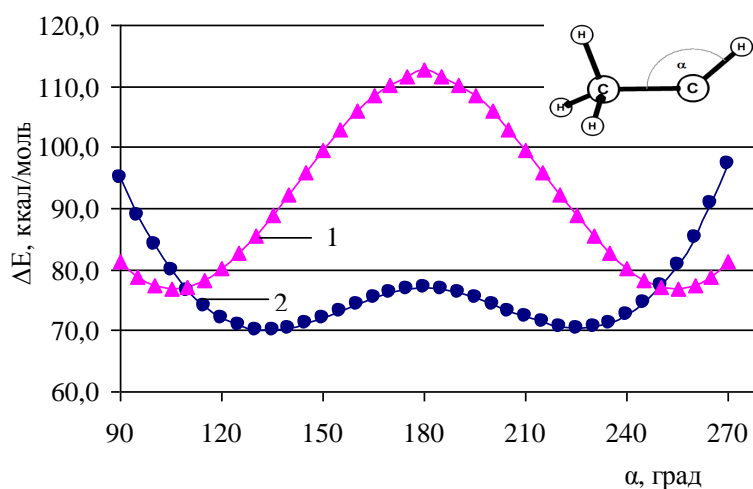


Рисунок 3 – Изменения энергий синглетного (1) и триплетного (2) этилидена при варьировании валентного угла ССН

Изменение относительной энергии в зависимости от валентного угла ССН метильной группы (β) для синглетного и триплетного состояний этилидена показано на рисунке 4.

Анализ колебательных степеней свободы в седловых точках и переходных состояниях, значения энергии на ППЭ показывают, что данная внутренняя координата имеет наибольший вклад в координату реакции 1→2 сдвига протона при внутримолекулярной перегруппировке этилидена в этилен. Так, при β ниже 60° наблюдается резкое падение энергии, отражающее превращение этилидена в этилен; энергии максимумов на кривых ППЭ близки к энергиям переходных состояний ПС (S) и ПС (T) соответствующего 1→2 сдвига протона; пересечение синглетной и триплетной кривой находится при $\beta = 90^\circ$ и $\Delta E = 77$ ккал/моль.

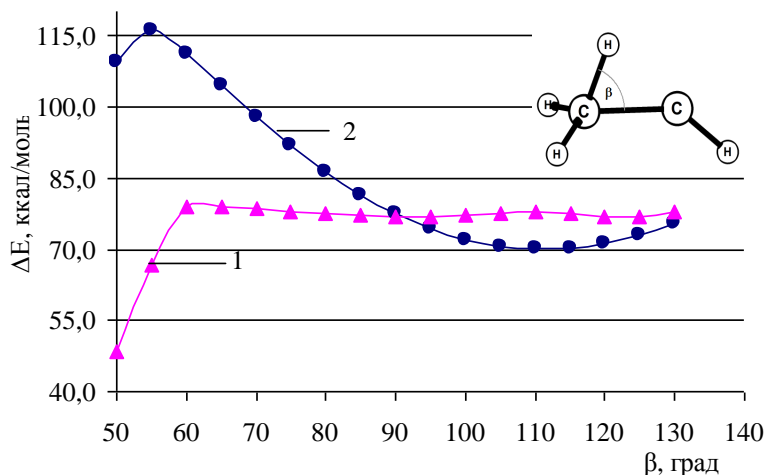
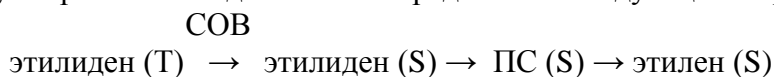


Рисунок 4 – Изменения энергий синглетного (1) и триплетного (2) этилидена при варьировании валентного угла метильной группы

Полученные результаты показывают, что энергетический масштаб внутримолекулярных превращений этилидена в этилен находится в пределах синглет-триплетного расщепления. Спин-орбитальное взаимодействие в этой области обеспечивает безызлучательный синглет-триплетный переход этилидена. Таким образом, несмотря на то, что основное состояние этилидена является триплетным, 1→2 сдвиг протона с минимальной энергией активации может осуществляться через синглетное переходное состояние. Соответствующую схему протонной перегруппировки этилидена можно представить следующим образом:



Подобные расчеты были выполнены и для винилидена в триплетном и синглетном состояниях. На рисунке 5 представлена энергетическая диаграмма ацетилен и винилидена в синглетном и ближайшем триплетном состояниях, включая переходные состояния для 1→2-сдвига протона.

В отличие от этилидена, винилиден имеет синглетное основное состояние, ближайшее триплетное состояние находится на 45,3 ккал/моль выше. Величина барьера протонной перегруппировки винилидена в синглетном состоянии ниже, чем в триплетном состоянии и составляет 5,0 ккал/моль по сравнению с 68,7 ккал/моль. Эти значения энергий значительно ниже, чем энергия отрыва протона в ацетилене, поэтому в углеводородных низкотемпературных пламенах такие продукты как ацетилен и этилен весьма склонны не к отщеплению протона, а к изомерным превращениям в этилиден и винилиден.

Для винилидена и ацетилен установлены пересечения синглетных состояний при деформационных колебаниях C-CH. На рисунке 6 показаны изменения потенциальной энергии винилидена при варьировании валентных углов в синглетном состоянии. Энергии пересечения близки к энергии переходного состояния 1→2-сдвига протона винилидена в синглетном состоянии.

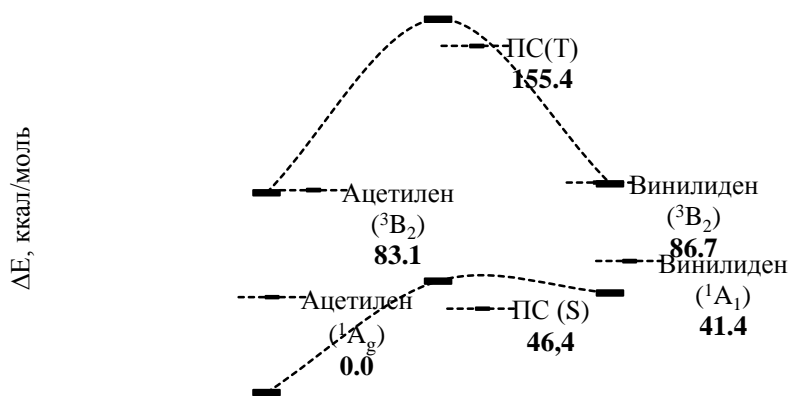


Рисунок 5 – Диаграмма энергетических состояний ацетилена и винилидена

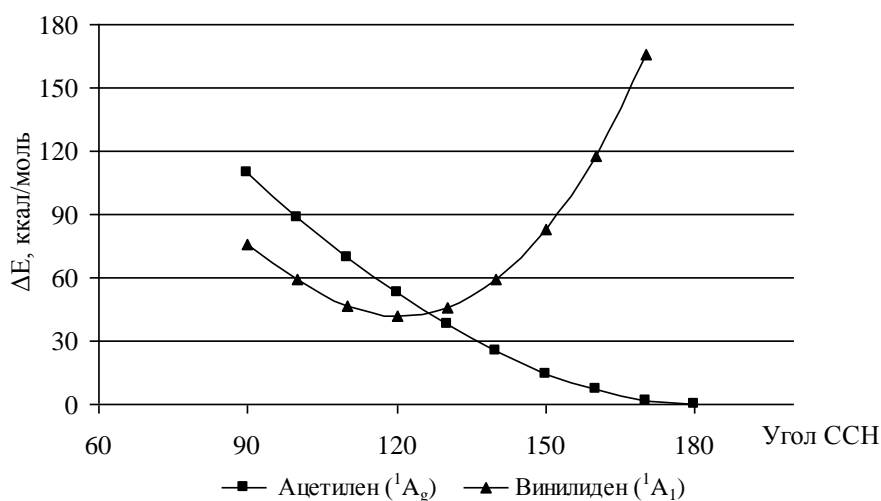


Рисунок 6 – Изменение относительной энергии в зависимости от валентного угла CCH для синглетного ацетилена и винилидена

На основании сравнения энергетических характеристик винилидена в различных состояниях можно предположить следующую схему протонной перегруппировки по механизму 1→2-сдвига: винилиден (S)→ переходное состояние (S)→ ацетилен (S), т. е. переход происходит через синглетные состояния. Отличие данной схемы от 1→2-сдвига в этилидене вызвано довольно большим синглет-триплетным расщеплением в винилидене.

Заключение

Полученные результаты показывают, что энергетический масштаб внутримолекулярных изомерных превращений C_2 -карбенов находится в пределах синглет-триплетного расщепления, соответствующие энергии активации значительно меньше, чем энергии вертикального возбуждения или отщепления атомарного водорода. Небольшие энергии активации протонной перегруппировки способствуют быстрому превращению карбенов в ацетилен или этилен в углеводородных пламенах.

Литература

1. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Глуховцев М.Н. Квантовохимические исследования строения и реакционной способности карбенов. Успехи химии, 1989, т. LVIII, № 7, с.1067.
2. Altmann J.A., Csizmadia I.G., Yates K. An *Ab Initio* Study of Methylcarbene and the Stereochemistry of Its Rearrangement to Ethylene. J. Amer. Chem. Soc., 1974, V.96, p.4196-4201.
3. Nguyen M.T.. Heats of Formation on Triplet Ethylene, Ethylidene and Acetylene. 2009, Paper LBNL, 1465 E.

4. Мулдахметов З.М., Минаев Б.Ф., Кецле Г.А. Оптические и магнитные свойства триплетного состояния. АлмаАта: «Наука», 1983, 263 с.
5. Lee C., Yang W., Parr R.G. Phys. Rev.B. 1988, V.B37, p.785.
6. Schlegel H.B., Optimisation of Equilibrium Geometries and Transition Structures. J.Com.Chem. Soc, 1982,-V. 3, p. 214.

ПРОТОНДЫҚ ҚАЙТА ТОПТАСУДАҒЫ C₂-СИНГЛЕТТІ ЖӘНЕ ТРИПЛЕТТІ КҮЙІ

Е.Е. Ділмұхамбетов, С.Н. Түсіпбаев, С.Т. Қазақбаев

Жану мәселелерінің институты, Әл Фараби атындағы ҚазҰУ,
050012, Алматы, Богенбай батыр, 172, esen.dil@yandex.ru

Кванттық химиялық есептеулер арқылы минималды энергия активациясымен ішкі молекулалық протондық қайта топтасуға C₂-карбендердегі синглет-триплетті жіктелудің әсері анықталды. 1→2 механизм бойынша протондық қайта топтасудағы энергетикалық кедергі винилиден үшін синглетті күйге және этилиден үшін триплетті күйге жақын беттік потенциалдық энергияның қиылысына сәйкес келеді.

SINGLET AND TRIPLET STATES OF C₂-CARBENES IN A PROTON REARRANGEMENT

E.E.Dilmukhambetov, C.N.Tusupbaev, S.T.Kazakbaev

Institute of combustion problems of al-Farabi Kazakh national university
050012, Almaty, Bogenbai Batyr, 172, esen.dil@yandex.ru

The effect of singlet-triplet splitting in C₂-carbenes on the intermolecular proton rearrangement with minimum activation energies was stated by quantum chemical calculations. It is shown that energy barriers of the proton rearrangement by 1→2 shift mechanism correspond to intersections of potential surfaces of singlet states for vinylidene singlet and the nearest triplet states for ethylidene.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧЕННЫХ БОРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ СВС

Д.С. Абдулкаримова, И.М. Вонгай, З.А. Мансуров, О. Одавара*

ДГП «Институт Проблем горения», г.Алматы, Казахстан
*Tokyo Institute of Technology

В представленной работе были изучены и исследованы модельные системы с химически чистым V₂O₃, переходными металлами и порошком Al. Методом СВС были получены бориды титана и хрома с использованием химически чистого V₂O₃, которые представляют высокие перспективы для промышленного применения в разработке композитов с металл-боридной матрицей. Были проведены термодинамические расчеты для системы Al - 3V₂O₃ - 3TiO₂.

Ключевые слова: синтез горения, композиционная керамика, бориды.

Введение

Современные темпы развития техники требуют нахождения новых материалов, удовлетворяющих всем требованиям для их применения. Здесь большое место занимают