

Научная статья

УДК 544.43:547-316

DOI: 10.26730/1999-4125-2022-1-56-63

**ОБ ОБРАЗОВАНИИ И СТРУКТУРЕ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ
ПРИ КОНФОРМАЦИОННОМ ПЕРЕХОДЕ «КРЕСЛО»-«ВАННА»
ЦИКЛОГЕКСАНОНА****Пучков Сергей Вениаминович,
Непомнящих Юлия Викторовна**

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

*для корреспонденции: psv.toos@kuzstu.ru

**Информация о статье**

Поступила:

30 декабря 2021 г.

Одобрена после

рецензирования:

30 января 2022 г.

Принята к публикации:

25 февраля 2022 г.

Ключевые слова:

циклогексанон, конформации, «кресло», «ванна», квантово-химические расчеты, переходное состояние, энергия активации

Аннотация.

Методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-31G для молекулы циклогексанона проведено сканирование по координате реакции конформационного перехода «кресло»-«ванна». Показано, что такой переход, «кресло»-«ванна», энергетически более предпочтительно протекает через изменение геометрических параметров «карбонильного» фрагмента молекулы кетона. Методами квадратичного синхронного транзита – QST2 и QST3 локализовано переходное состояние конформационного перехода «кресло»-«ванна» молекулы циклогексанона. Решением колебательной задачи подтверждено, что все структуры являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии. Определены геометрические характеристики переходного состояния конформационного перехода «кресло»-«ванна» для молекулы циклогексанона: длины связей и валентные углы. Геометрия переходного состояния конформационного перехода «кресло»-«ванна» оказалась близка к геометрии конформации «полукресло» или «софа» молекулы циклогексанона. Рассчитаны полные энергии переходного состояния конформационного перехода «кресло»-«ванна» и конформаций «кресло» и «ванна» циклогексанона. Рассчитаны энергии активации прямой и обратной реакций конформационного перехода «кресло»-«ванна». Показано, что переход «кресло»-«ванна» является эндотермичной реакцией, а обратный переход «ванна»-«кресло» экзотермичен. Энергия конформации циклогексанона «ванна» на 16.3 кДж/моль выше, чем энергия конформации «кресло» кетона..

Для цитирования: Пучков С.В., Непомнящих Ю.В. Об образовании и структуре переходного состояния при конформационном переходе «кресло»-«ванна» циклогексанона // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2022. № 1 (149). С. 56-63. doi: 10.26730/1999-4125-2022-1-56-63

Циклогексанон – важнейший полупродукт промышленного органического синтеза, получаемый жидкофазным окислением циклогексана [1-4].

Наиболее устойчивая конформация циклогексанона – «кресло», характеризуется наименьшей энергией по сравнению с другими конформациями кетона [5-9]. Вместе с тем наименьшая энергия этой конформации является причиной ее наименьшей реакционной

способности из всех конформаций циклогексанона в реакциях окисления [9]. Так как окисление циклогексанона в процессе окисления циклогексана – основная причина снижения селективности [1-4, 10-14], исследование закономерностей переходов циклогексанона в более реакционноспособные конформации представляется достаточно актуальным. Поскольку наиболее вероятен переход циклогексанона из конформации «кресло» в конформацию «ванна», обладающую меньшей энергией из всех прочих конформаций кетона [5-9], в настоящей работе были изучены закономерности конформационного перехода «кресло»-«ванна».

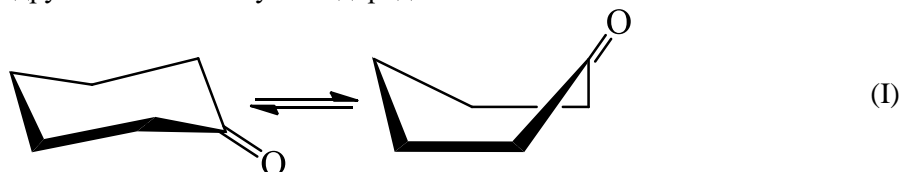
Методика расчета

Поиск переходного состояния конформационного перехода «кресло»-«ванна» циклогексанона проводили релаксированным сканированием по координате реакции [15]. Также использовали методы квадратичного синхронного транзита – QST2 и QST3 Gaussian. Решением колебательной задачи подтверждено, что все структуры являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии [16]. Оптимизацию геометрии конформаций «ванна» и «кресло» циклогексанона и переходного состояния проводили методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-31G. Энергию активации конформационного перехода рассчитывали как разность полных энергий переходного состояния и исходных веществ [16]:

$$E_a = E(TS) - E(исх) \quad (1)$$

Результаты и их обсуждение

Можно предполагать, что конформационный переход «кресло» – «ванна» по реакции (I) возможен как путем изменения геометрии части молекулы, содержащей карбонильную группу, так и изменением другой ее части – «углеводородной».



Для определения основного пути протекания реакции (I), во-первых, было проведено сканирование по координатам реакции, протекающей через изменение геометрических параметров «карбонильной» части молекулы циклогексанона, валентных углов: 1C-2C-3C и 1C-6C-5C (рис. 1) и по координате реакции, протекающей через изменение геометрических параметров «углеводородной» части молекулы циклогексанона, валентных углов: 4C-3C-2C и 4C-5C-6C (рис. 1).

На рис. 2 представлены кривые изменения полной энергии молекулы циклогексанона при изменении геометрических параметров «карбонильного» (кривая 1) и «углеводородного» (кривая 2) фрагментов молекулы.

На основании данных, представленных на рис. 2, можно предположить, что для циклогексанона конформационный переход «кресло»-«ванна» оказывается предпочтительнее через изменение геометрических параметров «карбонильного» фрагмента молекулы.

Для поиска геометрии переходного состояния были применены методы QST2 и QST3. В результате получены идентичные структуры переходного состояния реакции (I) (рис. 3).

Структура переходного состояния реакции (I) оказалась близка к структуре конформации циклогексанона «софа» или «полукресло» [5]:



Геометрические характеристики этого переходного состояния представлены в табл. 1 и табл. 2.

Рассчитаны полная энергия переходного состояния и полные энергии конформаций «ванна» и «кресло» циклогексанона.

На рис.4 приведен энергетический профиль реакции (I).

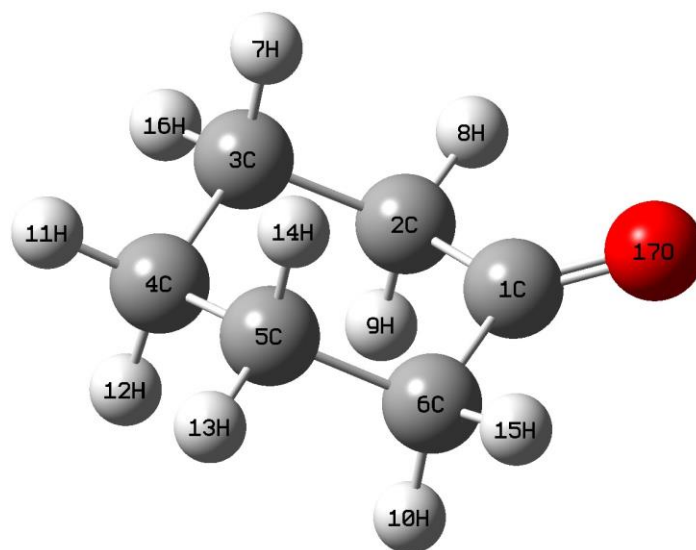


Рис. 1. Система нумерации атомов циклогексанона
Fig. 1. Cyclohexanone atom numbering system

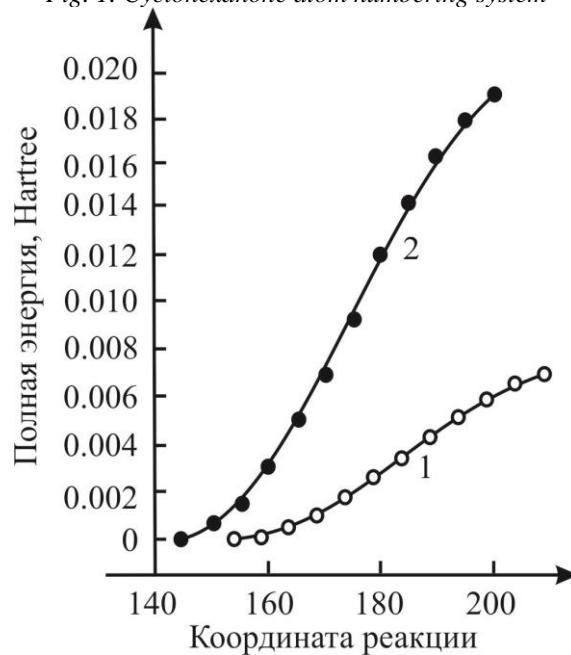


Рис. 2. Изменения полной энергии молекулы циклогексанона, соответствующие изменению геометрических параметров «карбонильного» (валентные углы 1C-2C-3C и 1C-6C-5C) (кривая 1) и «углеводородного» (валентные углы 4C-3C-2C и 4C-5C-6C) (2) фрагментов молекулы.

Энергии всех состояний приведены в Hartree относительно полной энергии молекулы циклогексанона в конформации «кресло»

Fig. 2. Changes in the total energy of the cyclohexanone molecule, corresponding to change in the geometric parameters of the "carbonyl" (valence angles 1C-2C-3C and 1C-6C-5C) (curve 1) and "hydrocarbon" (valence angles 4C-3C-2C and 4C-5C-6C) (2) fragments of the molecule. The energies of all states are given in Hartree relative to total energy of the cyclohexanone molecule in the "chair" conformation

Из рис.4 видно, что для циклогексанона энергия активации конформационного перехода «кресло»-«ванна», равная 16.6 кДж/моль, значительно выше энергии активации обратного перехода «ванна»-«кресло», равной 0.6 кДж/моль, прямая реакция эндотермична, а обратная экзотермична. Энергия конформации циклогексанона «ванна» выше энергии конформации кетона «кресло» на 16.3 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными работы [9].

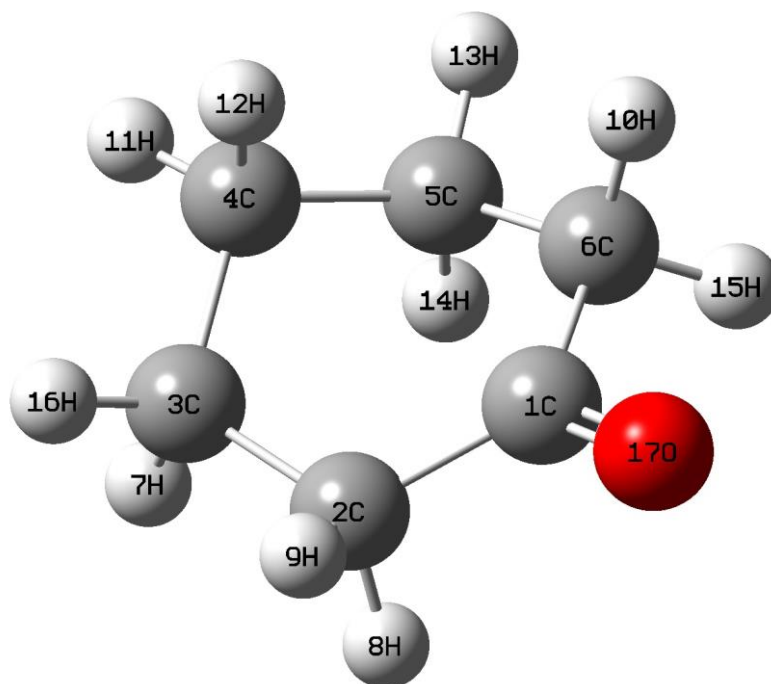


Рис. 3. Переходное состояние реакции (I)
Fig. 3. Transition state of reaction (I)

Таблица 1. Длины связей в переходном состоянии конформационного перехода циклогексанона «кресло»-«ванна», Å

Table 1. Bond lengths in the transition state of the conformational transition cyclohexanone "armchair" - "bath", Å

Связь	Длина	Связь	Длина
1C-2C	1.526	4C-5C	1.538
1C-6C	1.525	4C-11H	1.097
1C-17O	1.243	4C-12H	1.101
2C-3C	1.557	5C-6C	1.539
2C-8H	1.101	5C-13H	1.097
2C-9H	1.095	5C-14H	1.100
3C-4C	1.542	6-10H	1.099
3C-7H	1.098	6C-15H	1.099
3C-16H	1.096		

Таблица 2. Валентные углы в переходном состоянии конформационного перехода циклогексанона «кресло»-«ванна», градус

Table 2. Bond angles in the transition state of a conformational transition cyclohexanone "armchair" - "bath", degree

Угол	Значение	Угол	Значение	Угол	Значение
2C-1C-6C	120.0	2C-3C-4C	113.6	5C-4C-12H	109.2
2C-1C-17H	120.0	2C-3C-7H	109.2	4C-5C-6C	109.9
1C-2C-3C	117.1	2C-3C-16H	109.5	4C-5C-13H	111.1
1C-2C-8H	105.8	8C-2C-9H	105.3	4C-5C-14H	109.1
1C-2C-9H	106.3	4C-3C-7H	108.2	11H-4C-12H	106.7
6C-1C-17O	120.0	4C-3C-16H	109.8	6C-5C-13H	109.7
1C-6C-5C	114.6	3C-4C-5C	110.2	6C-5C-14H	110.4
1C-6C-10H	106.3	3C-4C-11H	109.5	5C-6C-10H	110.2
1C-6C-15H	107.7	3C-4C-12H	110.3	5C-6C-15H	111.9
3C-2C-8H	109.7	7H-3C-16H	106.3	13H-5C-14H	106.5
3C-2C-9H	111.8	5C-4C-11H	110.9	10H-6C-15H	105.6

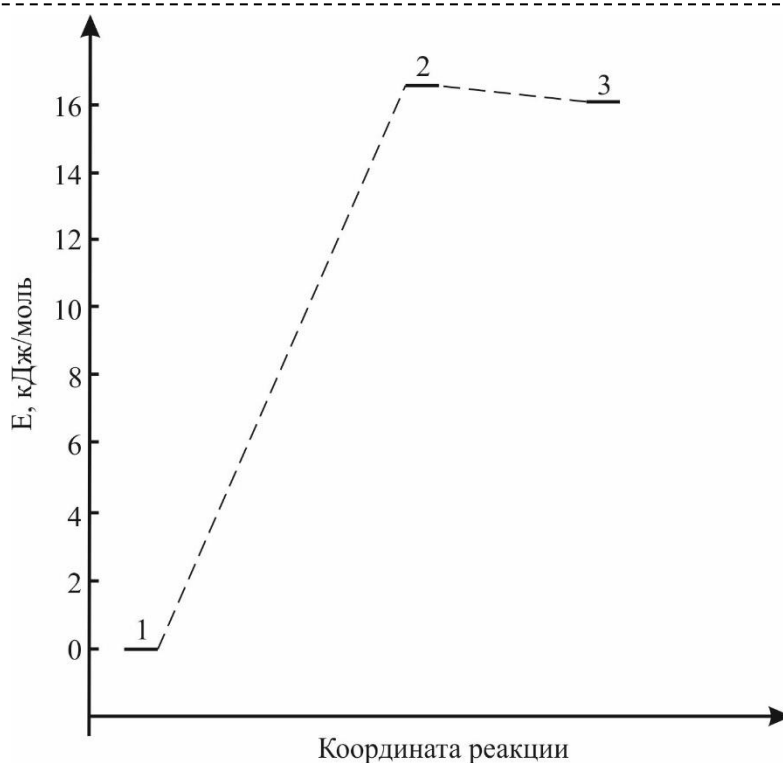


Рис. 4. Энергетический профиль конформационного перехода «кресло»-«ванна» циклогексанона, рассчитанный методом B3LYP/6-31G. Энергии всех локализованных основных и переходных состояний приведены в кДж/моль, относительно полной энергии молекулы циклогексанона в конформации «кресло»: циклогексанон в конформации «кресло» (1), переходное состояние (2), циклогексанон в конформации «ванна» (3)

Fig. 4. Energy profile of the "chair"- "bath" conformational transition of cyclohexanone calculated by the B3LYP/6-31G method. The energies of all localized ground and transition states are given in kJ/mol, relative to the total energy of the cyclohexanone molecule in the "chair" conformation. ": cyclohexanone in the "chair" conformation (1), transition state (2), cyclohexanone in the "bath" conformation (3)

Таким образом, можно заключить, что для молекулы циклогексанона конформационный переход «кресло»-«ванна» происходит через изменение валентных углов при атомах углерода ближайших к карбонильной группе. Циклогексанон находится преимущественно в конформации «кресло».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перкель А. Л., Воронина С. Г. Жидкофазное окисление циклогексана. Циклогексилгидропероксид, циклогексанол и циклогексанон, механизмы образования и превращения // Известия Академии наук. Серия химическая. 2019. № 3. С. 480-492.
2. Перкель А. Л., Воронина С. Г. Механизмы образования карбоновых кислот и их ангидридов при жидкофазном окислении циклогексана // Известия Академии наук. Серия химическая. 2019. № 8. С. 1478-1498.
3. Перкель А. Л., Воронина С. Г. Механизмы образования сложноэфирных соединений при жидкофазном окислении циклогексана // Известия Академии наук. Серия химическая. 2019. № 10. С. 1803-1820.
4. Перкель А. Л., Воронина С. Г. Каналы образования бифункциональных карбоновых кислот C₆ в процессе окисления циклогексана // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 7. С. 758-767. doi: 10.1134/S00282421190701280
5. Taskinen E. Conformations and enthalpies of formation of methylenecyclohexane, 1,4-dimethylenecyclohexane, cyclohexanone, 4-methylenecyclohexanone, 1,4-cyclohexanedione, and their mono- and dioxa derivatives by G3(MP2)//B3LYP calculations. // J. Phys. Org. Chem. 2010. Vol. 23(2). P. 105-114.
6. Илиел Э., Вайлен С., Дойл М. Основы органической стереохимии / пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 703 с.
7. Dillen J., Geise H.J. The molecular structure of cyclohexanone determined by gas-phase electron diffraction, including microwave data // J. Mol. Struct. 1980. Vol. 69. P. 137-144.
8. Shallard-Brown H. A., Watkin D. J., Cowley A. R. Cyclohexanone at 150 K // Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online. 2005. Vol. 61. № 8. P. 2424-2425.

9. Пучков С. В., Непомнящих Ю. В. Оценка реакционной способности СН-связей циклогексана в реакциях с трет-бутилпероксирадикалом квантово-химическими методами // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 426-436. doi: 10.31857/S0453881121040122
10. Crombie C. M. [et al.] The Influence of Reaction Conditions on the Oxidation of Cyclohexane via the In-Situ Production of H₂O₂ // Catalysis Letters. 2020. Vol. 151. P. 164-171. doi:10.1007/s10562-020-03281-1
11. Crombie C. M. [et al.] The Selective Oxidation of Cyclohexane via in-situ H₂O₂ Production Over Supported Pd-based Catalysts // Catalysis Letters. 2021. Vol. 151. № 9. P. 2762-2774. doi:10.1007/s10562-020-03511-6
12. Леванова С. В. [и др.]. Новые технологические решения в производстве циклогексана высокого качества // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 5. С. 21-30. doi: 10.32362/2410-6593-2019-14-5-21-30
13. Hu Bo-Yu [et al.] Rational oxidation of cyclohexane to cyclohexanol, cyclohexanone and adipic acid with air over metalloporphyrin and cobalt salt // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. 2008. № 12. P. 27-34.
14. Hong Y., Sun D., Fang Y. The highly selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol over VAPO₄ berlinite by oxygen under atmospheric pressure // Chemistry Central Journal. 2018. Vol. 12. №1. P. 36-45. doi:10.1186/s13065-018-0405-6
15. Чиркина Е. А., Леванова Е. П., Кривдин Л. Б. Квантово-химическое изучение механизмов органических реакций VI. О взаимодействии 1,2-этандитиола с винилиденхлоридом // Журн. орг. химии. 2017. Т. 53. № 7. С. 974-983.
16. Самаркина А. Б., Хурсан С. Л. Влияние природы диазосоединений и олефинов на протекание реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 3(1). С. 780-783.

© 2022 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Пучков Сергей Вениаминович, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), кандидат хим. наук, доцент, psv.toos@kuzstu.ru

Непомнящих Юлия Викторовна, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), кандидат хим. наук, доцент, nyuv.toos@kuzstu.ru

Заявленный вклад авторов:

Пучков С.В. - постановка исследовательской задачи; научный менеджмент; обзор соответствующей литературы; концептуализация исследования; написание текста, сбор и анализ данных; обзор соответствующей литературы; выводы; написание текста.

Непомнящих Ю.В. - постановка исследовательской задачи; научный менеджмент; обзор соответствующей литературы; концептуализация исследования; написание текста, сбор и анализ данных; обзор соответствующей литературы; выводы; написание текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

ABOUT FORMATION AND STRUCTURE OF TRANSITION STATE DURING "CHAIR" TO "BOAT" TRANSITION OF CYCLOHEXANONE

**Sergey V. Puchkov,
Yulia V. Nepomnyashchikh**

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

*for correspondence: yma1989@mail.ru

**Article info**

Submitted:

31 December 2021

Approved after reviewing:

30 January 2022

Accepted for publication:

25 February 2022

Keywords: cyclohexanone, conformations, reactivity, "chair", "boat", quantum chemistry methods, transition state, activation energy.

Abstract.

By the density functional theory (DFT) method of with hybrid functional B3LYP in the basis 6-31G for the cyclohexanone molecule, a scan was carried out on the coordinate of the conformational transition "chair"- "boat". It has been shown that such a "chair"- "boat" transition energetically more preferably proceeds through a change in the geometric parameters of the "carbonyl" fragment of the ketone molecule. By the QST2 and QST3 methods (Quadratic Synchronous Transit Approach) the transition state of the conformational transition "chair"- "boat" of the cyclohexanone molecule is localized. There was confirmed that all structures are stationary points on the surface of potential energy. Geometric characteristics of the transition state of the conformational transition "chair"- "boat" of the cyclohexanone molecule are determined: bond lengths and valence angles. The geometry of the transition state of the conformational transition "chair"- "boat" was close to the geometry of the conformation "sofa" of the cyclohexanone molecule. The total energies of the transition state of the conformational transition "chair"- "boat" and the conformations "chair" and "boat" of cyclohexanone are calculated. The activation energies of the direct and reverse reactions of the conformational transition "chair" – "boat" are calculated. It is shown that the transition "chair"- "boat" is an endothermic reaction, and the return transition "boat"- "chair" is exothermic. The conformation energy of the cyclohexanone "boat" is 16.3 kJ/mol higher than the conformation energy of the "chair".

For citation Puchkov S.V., Nepomnyashchikh Yu.V. About formation and structure of transition state during "chair" to "boat" transition of cyclohexanone. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2022; 1(149):56-63. (In Russ., abstract in Eng.). doi: 10.26730/1999-4125-2022-1-56-63

REFERENCES

1. Perkel AL, Voronina SG. Liquid-phase oxidation of cyclohexane. Cyclohexyl hydroperoxide, cyclohexanol, and cyclohexanone, mechanisms of formation and transformation. *Russian Chemical Bulletin*. 2019;68(3): 480-492. doi: 10.1007/s11172-019-2443-1
2. Perkel AL, Voronina SG. Mechanisms of the formation of carboxylic acids and their anhydrides during the liquid-phase oxidation of cyclohexane. *Russian Chemical Bulletin*. 2019;68(8): 1478-1498. doi: 10.1007/s11172-019-2582-4
3. Perkel AL, Voronina SG. Mechanisms for the formation of ester compounds in the liquid-phase oxidation of cyclohexane. *Russian Chemical Bulletin*. 2019;68(10): 1803-1820. doi: 10.1007/s11172-019-2630-0
4. Perkel AL, Voronina SG. Routes of Formation of Bifunctional C₆ Carboxylic Acids in the Cyclohexane Oxidation Process. *Petroleum Chemistry*. 2019;59(6): 587-595. doi: 10.1134/S0965544119060136
5. Taskinen E. Conformations and enthalpies of formation of methylenecyclohexane, 1,4-dimethylenecyclohexane, cyclohexanone, 4-methylenecyclohexanone, 1,4-cyclohexanedione, and their mono- and dioxa derivatives by G3(MP2)//B3LYP calculations. *J. Phys. Org. Chem.* 2010;23(2): 105-114. doi: 10.1002/poc.1587
6. Eliel EL, Wilen SH, Doyle MP. Basic Organic Stereochemistry. Wiley-Interscience. A JOHN WILEY & SONS, INC. PUBLICATION, 2001. 704 p.
7. Dillen J, Geise HJ. The molecular structure of cyclohexanone determined by gas-phase electron diffraction, including microwave data. *J. Mol. Struct.* 1980; 69: 137-144. doi:10.1016/0022-2860(80)85272-0.
8. Shallard-Brown HA, Watkin DJ, Cowley AR. Cyclohexanone at 150 K. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*. 2005;61(8): 2424-2425. doi:10.1107/s1600536805015977
9. Puchkov SV, Nepomnyashchikh YV. Evaluation of the reactivity of cyclohexanone CH bonds in reactions with tert-butylperoxy radical by quantum chemical methods *Kinetics and Catalysis*. 2021;62(4): 479-487.
10. Crombie CM [et al.] The Influence of Reaction Conditions on the Oxidation of Cyclohexane via the In-Situ Production of H₂O₂. *Catalysis Letters*. 2020;151: 164-171. doi:10.1007/s10562-020-03281-1
11. Crombie CM [et al.]. The Selective Oxidation of Cyclohexane via in-situ H₂O₂ Production Over Supported Pd-based Catalysts. *Catalysis Letters*. 2021;151(9): 2762-2774. doi:10.1007/s10562-020-03511-6
12. Levanova SV, Martynenko EA, Morgun AA, Glazko IL, Sokolov AB. New technological solutions in the production of high quality cyclohexanone. *Tonkie Khim. Teknol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(5): 21-30 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-5-21-30>.
13. Bo-Yu Hu [et al.] Rational oxidation of cyclohexane to cyclohexanol, cyclohexanone and adipic acid with air over

metalloporphyrin and cobalt salt. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2008;12: 27-34.

14. Hong Y., Sun D., Fang Y. The highly selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol over VAIPO₄ berlinite by oxygen under atmospheric pressure. *Chemistry Central Journal*. 2018;12(1): 36-45. doi:10.1186/s13065-018-0405-6

15. Chirkina EA, Levanova EP, Krivdin LB. Quantum chemical studies of mechanisms of organic reactions: VI. Reaction of ethane-1,2-dithiol with vinylidene chloride. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2017;53(7): 986-994.

16. Samarkina AB, Hursan SL. Vliyanie prirody diazosoedinenij i olefinov na protokanie reakcij 1,3-dipoljarnogo cikloprisoedinenija. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2008;13(3(I)). P. 780-783.

© 2022 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Sergey V. Puchkov - T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), C. Sc. in Chemistry, associate professor, psv.toos@kuzstu.ru

Yulia V. Nepomnyashchikh – T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), C. Sc. in Chemistry, associate professor, nyuv.toos@kuzstu.ru

Contribution of the authors:

Sergey V. Puchkov - research problem statement; scientific management; reviewing the relevant literature; conceptualisation of research; writing the text, data collection; data analysis; reviewing the relevant literature; drawing the conclusions; writing the text.

Yulia V. Nepomnyashchikh - research problem statement; scientific management; reviewing the relevant literature; conceptualisation of research; writing the text, data collection; data analysis; reviewing the relevant literature; drawing the conclusions; writing the text.

All authors have read and approved the final manuscript.