

В. И. Анисимова, Н. Н. Батыршин, И. А. Суворова,
Х. Э. Харлампи

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ ГИДРОПЕРОКСИДОВ ПЕРВИЧНОГО, ВТОРИЧНОГО И ТРЕТИЧНОГО БУТИЛОВ

Ключевые слова: теоретическое исследование, гидропероксид первичного бутила (ГППБ), гидропероксид вторичного бутила (ГПВБ), гидропероксид третичного бутила (ГПТБ), мономеры, конформеры, B3LYP.

Методами функционала плотности B3LYP/6-311++G (df, p) с использованием пакета прикладных программ Gaussian 98 рассчитаны равновесные структуры и полные энергии всех возможных устойчивых конформеров гидропероксидов первичного, вторичного и третичного бутилов.

Keywords: primary butyl hydroperoxide, secondary butyl hydroperoxide, tert-butyl hydroperoxide, monomers, conformers, B3LYP.

With the density functional method B3LYP / 6-311 ++ G (df, p) using the application package Gaussian 98 calculated equilibrium structures and total energies of all possible stable conformers hydroperoxides primary, secondary and tertiary butyl.

Введение

Данные по внутреннему вращению в молекулах гидропероксидов развивают представление конформационного анализа и могут быть использованы при изучении реакционной способности промышленно важных гидропероксидов, являющихся первичными молекулярными продуктами в процессах окисления углеводородов.

Экспериментальная часть и квантово-химические расчеты

Расчет равновесных структур и полных энергий конформаций проводился с помощью программного пакета Gaussian 98 [1], с использованием гибридного функционала (B3LYP) и базисного набора 6-311++G (df, p).

Результаты и обсуждение

Для ГППБ возможно множество поворотных изомеров, возникающих в результате вращения вокруг одинарных σ -связей C_2-C_3 , C_3-C_4 , C_4-O_1 , O_1-O_2 (рис. 1).

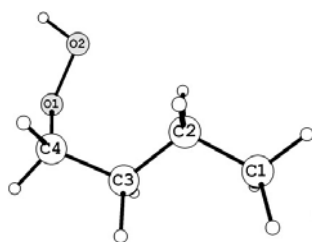


Рис. 1 – Молекула ГППБ

Для нахождения различных конформаций молекулы ГППБ нами были рассчитаны потенциальные кривые внутримолекулярного вращения, устанавливающие изменение полной энергии E молекулы при вращении вокруг C_2-C_3 , C_3-C_4 , C_4-O_1 , O_1-O_2 связей. Расчёты этой кривой проводили посредством варьирования торсионного угла φ ($\varphi_1 = \angle C_1C_2C_3C_4$, $\varphi_2 = \angle C_2C_3C_4O_1$, $\varphi_3 = \angle C_3C_4O_1O_2$, $\varphi_4 = \angle C_4O_1O_2H$) от -180° до 180° с

шагом 10° при оптимизации всех остальных геометрических параметров. Максимумы на полученных потенциальных кривых использовались как стартовая геометрия для поиска переходных состояний, соответствующих переходу одной конформации ГППБ в другую. После нахождения каждого переходного состояния (характеризующегося одним отрицательным собственным значением матрицы вторых производных) проводился спуск по координате реакции в сторону каждой конформации (все собственные значения матрицы вторых производных энергии по независимым координатам положительны). Таким образом, мы получили теоретически более точные значения величин барьеров различных конформационных переходов в молекуле ГППБ и убедились в отсутствии других возможных конформаций.

ГППБ при вращении вокруг связи C_2-C_3 имеет конформации, показанные на рисунке 2.

Конформации 1 ($\angle C_1C_2C_3C_4 = -4.9^\circ$) и 3 ($\angle C_1C_2C_3C_4 = \pm 120^\circ$) отвечают максимумам энергии и являются переходными состояниями. Устойчивыми конформациями ГППБ при вращении вокруг связи C_2-C_3 являются *gouh*-1, 2 ($\angle C_1C_2C_3C_4 = \pm 68^\circ$) (зеркальные отображения друг друга) и *транс* ($\angle C_1C_2C_3C_4 = 178^\circ$).

Аналогичная картина наблюдается и при вращении вокруг связей C_3-C_4 , C_4-O_1 . При вращении вокруг связи O_1-O_2 полная потенциальная энергия молекулы имеет два симметричных минимума при $\angle C_4O_1O_2H = -125^\circ$ и 124° .

Таким образом были рассчитаны геометрические и энергетические параметры всех 46 устойчивых конформаций ГППБ.

Анализ полученных конформаций показал, что цепь $C_1C_2C_3C_4$ в ГППБ может иметь зигзагообразную форму ($\angle C_1C_2C_3C_4 \approx 180^\circ$) или форму полукольца ($\angle C_1C_2C_3C_4 \approx \pm 65^\circ$). Зигзагообразное расположение метиленовых групп CH_2 в молекуле ГППБ обусловлено тетраэдрической конфигурацией атомов углерода. Самыми устойчивыми конформациями ГППБ являются те, в

которых объёмистые заместители максимально удалены друг от друга ($\angle C_1C_2C_3C_4 \approx 180^\circ$). В скошенных структурах конформационная энергия повышается из-за сближения объёмистых заместителей, при этом чем больше число скошенных взаимодействий, тем выше энергия. Разница энергии между этими конформациями, составляет 13.7 кДж/моль.

Таким же образом были найдены устойчивые конформации для ГПВБ. В данном случае рассматривалось вращение вокруг связей C_2C_3 (изменение угла $\angle C_1C_2C_3C_4$), C_2C_3 ($\angle C_1C_2C_3O_1$), C_3O_1 ($\angle C_2C_3O_1O_2$) и O_1O_2 ($\angle C_3O_1O_2H$) (рис. 3).

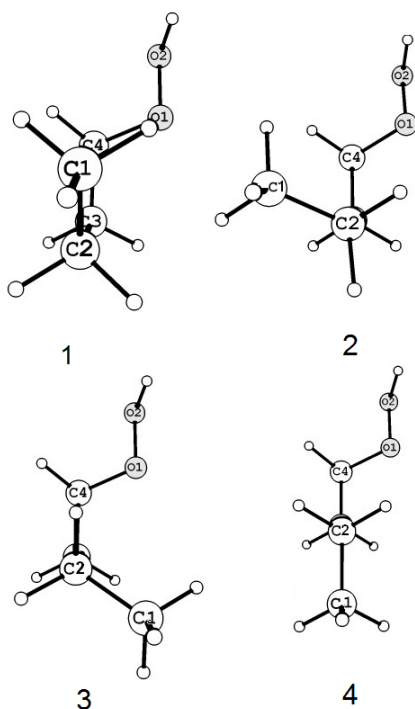


Рис. 2 – Конформации ГПТБ при вращении вокруг связи C_2-C_3 ; 1- заслоненная или *цис*-конформация, 2- скошенная, или *гош* – конформация, 3 – частично заслоненная конформация, 4 – заторможенная, или *транс* – конформация

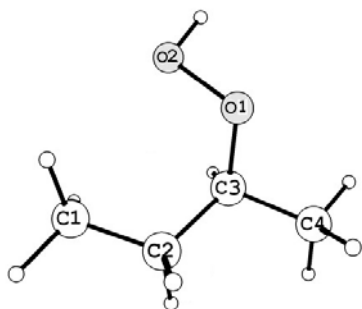


Рис. 3 – Молекула ГПВБ

Были рассчитаны геометрические и энергетические параметры всех 36 устойчивых конформаций ГПВБ. Анализ полученных устойчивых конформаций ГПВБ не позволяет

сделать однозначный вывод об энергетической выгодности в зависимости от значения тетраэдрического угла $C_1C_2C_3C_4$, так как в данном случае большое влияние оказывает и положение гидропероксидной группы относительно углеродного скелета. Самыми устойчивыми конформациями являются те, в которых тетраэдрические углы $\angle C_1C_2C_3C_4$ и $\angle C_2C_3O_1O_2$ имеют значения $\approx 180^\circ$ (*транс*-конформации при вращении вокруг связей C_2C_3 и C_3O_1), максимальной относительной энергией обладают конформации в которых максимальное количество скошенных взаимодействий (*гош*-конформации при вращении вокруг связей C_2C_3 ($\angle C_1C_2C_3C_4$), C_2C_3 ($\angle C_1C_2C_3O_1$) и C_3O_1 ($\angle C_2C_3O_1O_2$). Разница энергии между этими конформациями ГПТБ составляет 14,05 кДж/моль.

Для ГПТБ возможно внутреннее вращение лишь вокруг связей C-O и O-O. В работах [2-4] показано, что ГПТБ имеет две конформации - *гош* и *транс*. Расчет показал, что все возможные равновесные структуры ГПТБ имеют одинаковую полную энергию, а анализ геометрических параметров связей и углов (табл. 1) также показывает идентичность этих структур, следовательно, мономерная форма ГПТБ существует только в одной конформации (рис.4) [5].

Таблица 1 - Геометрические параметры гидропероксида третичного бутила по данным V3LYP/6-311++G(df,p)

Длина связи, Å		Угол, град		Двугранный угол, град				ν_{OH} , cm^{-1}	
C-O	O-O	O-H	COO	OOH	$C^2C^1O^1O^2$	$C^3C^1O^1O^2$	$C^4C^1O^1O^2$		C^1OOH
1.450	1.456	0.966	109.5	100.2	-60.1	-178.0	63.8	-122.6	3785

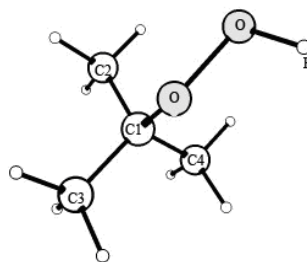


Рис. 4 – Молекула ГПТБ

Литература

- Gaussian 98/ Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A.Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J. M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Stefano B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill

- P.M.W., Johnson B.G., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. //revision A.7; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA. 1998
- Суворова, И.А. Самоассоциация третичных гидропероксидов в растворителях/ И.А. Суворова, А.Б. Ремизов, Н.Н. Батыршин // Тезисы докладов XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. Пероксиды 2003. - М. -2003. - С. 157-158.
 - Анисимова, В. И. Термодинамические параметры самоассоциации в растворах гидропероксидов первичного и вторичного бутилов/ В. И. Анисимова, И. А. Суворова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампиди// Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - №2. – С. 211-212.
 - Ремизов, А.Б. Внутреннее вращение и ассоциации в растворах гидропероксида кумила по данным ИК-спектроскопии / А.Б. Ремизов, Н.Н. Батыршин, И.А. Суворова // Журн. физ. химии. - 2001. - Т. 75. - № 8. - С.1378-1382.
 - Анисимова, В.И. Квантово-химическое изучение водородной связи между молекулами гидропероксида третичного бутила // В.И. Анисимова, И.А. Суворова, Н.Н. Батыршин, В.И. Соколова, Х.Э. Харлампиди // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. - №3(1). – С. 793-797.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части (ПНИЛ 02.14).

© **В. И. Анисимова** - к.х.н., доцент каф. общей химической технологии КНИТУ, oxt_a214@mail.ru; **Н. Н. Батыршин** - к.х.н., доц., профессор той же кафедры; **И. А. Суворова** - к.х.н., доц. той же кафедры; **Х. Э. Харлампиди** – д-р хим. наук, проф. каф. общей химической технологии КНИТУ.

©**V. I. Anisimova** - Ph.D., associate professor, Kazan National Research Technological University, Institute of Petroleum, Chemistry and Nanotechnology, Faculty of petroleum and petrochemicals, Department of General Chemical Technology; oxt_a214@mail.ru; **I. A. Suvorova** - Ph.D., associate professor, Kazan National Research Technological University, Institute of Petroleum, Chemistry and Nanotechnology, Faculty of petroleum and petrochemicals, Department of General Chemical Technology; oxt_a214@mail.ru; **N. N. Batyrshin** - Ph.D., Professor, Kazan National Research Technological University, Institute of Petroleum, Chemistry and Nanotechnology, Faculty of petroleum and petrochemicals, Department of General Chemical Technology; **Kh. E. Kharlampidi** - Ph.D., Professor, Chief Scientific Officer, Kazan National Research Technological University, Institute of Petroleum, Chemistry and Nanotechnology, Faculty of petroleum and petrochemicals, Department of General Chemical Technology .