

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 C2-C3, C3-C4, C4-O1, O1-O2 (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 C2-C3, C3-C4, C4-O1, O1-O2 связей. Расчёты этой кривой проводили посредством варьирования торсионного угла j ($j_1 = \angle C1C2C3C4$, $j_2 = \angle C2C3C4O1$, $j_3 = \angle C3C4O1O2$, $j_4 = \angle C4O1O2H$) 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 C2-C3 имеет конформации, показанные на рисунке 2. Конформации 1 ($\angle C1C2C3C4 = -4.9^\circ$) и 3 ($\angle C1C2C3C4 = \pm 120^\circ$) отвечают максимумам энергии и являются переходными состояниями. Устойчивыми конформациями ГППБ при вращении вокруг связи C2-C3 являются гош-1, 2 ($\angle C1C2C3C4 = \pm 68^\circ$) (зеркальные отображения друг друга) и транс ($\angle C1C2C3C4 = 178^\circ$). Аналогичная картина наблюдается и при вращении вокруг связей C3-C4, C4-O1. При вращении вокруг связи O1-O2 полная потенциальная энергия молекулы имеет два симметричных минимума при $\angle C4O1O2H = -125^\circ$ и 124° . Таким образом были рассчитаны геометрические и энергетические параметры всех 46 устойчивых конформаций ГППБ. Анализ полученных конформаций показал, что цепь C1C2C3C4 в ГППБ может иметь зигзагообразную форму ($\angle C1C2C3C4 \approx 180^\circ$) или форму полукольца ($\angle C1C2C3C4 \approx \pm 65^\circ$). Зигзагообразное расположение метиленовых групп CH₂ в молекуле ГППБ обусловлено тетраэдрической конфигурацией атомов углерода. Самыми устойчивыми конформациями ГППБ являются те, в которых объёмистые

заместители максимально удалены друг от друга ($\angle C1C2C3C4 \approx 180^\circ$). 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 C2C3 (изменение угла $\angle C1C2C3C4$), C2C3 ($\angle C1C2C3O1$), C3O1 ($\angle C2C3O1O2$) и O1O2 ($\angle C3O1O2H$) (рис. 3). Рис. 2 - Конформации ГППБ при вращении вокруг связи C2-C3; 1заслоненная или цис-конформация, 2скошенная, 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 C1C2C3C4, так как в данном случае большое влияние оказывает и положение гидропероксидной группы относительно углеродного скелета. Самыми устойчивыми конформациями являются те, в которых тетраэдрические углы $\angle C1C2C3C4$ и $\angle C2C3O1O2$ имеют значения $\approx 180^\circ$ (транс-конформации при вращении вокруг связей C2C3 и C3O1), максимальной относительной энергией обладают конформации в которых максимальное количество скошенных взаимодействий (гош-конформации при вращении вокруг связей C2C3 ($\angle C1C2C3C4$), C2C3 ($\angle C1C2C3O1$) и C3O1 ($\angle C2C3O1O2$)). Разница энергии между этими конформациями ГПВБ 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 B3LYP/6-311++G(df,p)

Длина связи, Å	Угол, град	Двугранный угол, град
C-O	1.450	
O-O	1.456	
O-H	0.966	
COO	109.5	
OOH	100.2	
C2C1O1O2	-60.1	
C3C1O1O2	-178.0	
C4C1O1O2	63.8	
C1OOH	-122.6	
	3785	

Рис. 4 - Молекула ГПТБ