

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
ІМ. Л. М. ЛИТВИНЕНКА

На правах рукопису

ЗАРІЧНА Ольга Михайлівна

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА І РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ МОЛЕКУЛ
АЛКІЛАРЕНІВ В РЕАКЦІЇ ВІДРИВУ АТОМУ ВОДНІ

02.00.04 - "ФІЗИЧНА ХІМІЯ"

АВТОРЕФЕРАТ ДИСЕРТАЦІЇ

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних
наук

Донецьк - 1994

Зав. кафедрою В. Стефанів
ІНН України



4030524

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглекімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

НАУКОВІ КЕРІВНИКИ:

Доктор хімічних наук, професор Опейда Йосип Олексійович
 кандидат хімічних наук, с. н. с. Дмитрук Олександр Філаретович

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:

доктор хімічних наук, професор Висоцький Юрій Борисович
 кандидат хімічних наук, с. н. с. Чотий Костянтин Юрійович

ПРОВІДНА ОРГАНІЗАЦІЯ

Відділення фізико-хімії та технології горючих копалин Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, м. Львів

Захист відбудеться "12" 07 1994 р. о 14 г. на засіданні спеціалізованої вченої ради КО16.21.01 в Інституті фізико-органічної хімії та вуглекімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

Адреса: 340114, Донецьк-114, вул. Р. Люксембург, 70

В дисертацію можна ознайомитися у бібліотеці ІнФОВ НАН України, Донецьк-114, вул. Р. Люксембург, 70

Автореферат розісланий "8" 06 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,
 кандидат хімічних наук, старший науковий
 співробітник

Шендрик О. М.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
 АН України

ДВ - 30.524

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність. Рідиннофазне окиснення органічних сполук є предметом численних досліджень у зв'язку з великою цінністю хімічних продуктів, які при цьому утворюються. Потреби практики висувують перед дослідниками завдання вивчення кінетичних закономірностей та детального механізму процесу. Науковий аспект проблеми становить значний інтерес для подальшого розвитку теорії реакційної здатності молекул та радикалів у реакціях рідиннофазного окиснення. На сьогодні основне питання цієї теорії - встановлення зв'язку між реакційною здатністю та властивостями структури реагентів - поки ще повністю не розв'язане. Тому заслуговують уваги всі можливі підходи до розрахунку кінетичних характеристик згаданих реакцій та фізико-хімічних характеристик реагуючих частинок.

Метою роботи є квантово-хімічне дослідження геометричної та електронної структури молекул алкіларенів та відповідних бензильних радикалів; теоретичне вивчення реакції продовження ланцюга перекисними радикалами процесів окиснення вуглеводнів на основі методу перехідного стану; виявлення зв'язку між структурними факторами молекул алкіларенів, реакційною здатністю молекул у реакції продовження ланцюга та характеристиками перехідного стану реакцій.

Наукова новизна. Виконані квантово-хімічні розрахунки геометричної та електронної структури, енергій утворення, енергій розриву C-H-зв'язків та потенціалів іонізації для заміщених в кільці та в α -положенні алкіларенів і відповідних бензильних радикалів у методі МЧДП/3. Виконані квантово-хімічні розрахунки поверхні потенційної енергії чотирьох модельних реакцій продовження ланцюга, локалізовані перехідні стани реакцій, визначені їх геометричні, електронні та термодинамічні характеристики. Показано, що реакційна здатність молекул алкіларенів залежить від характеристик перехідного стану та електронно-донорних властивостей самих молекул.

Практичне значення роботи. Для близько 50 молекул алкіларенів алкенів, циклоалкенів та циклоалканів, визначені геометричні та електронні характеристики, потенціали іонізації і енергії розриву C-H-зв'язків, які можуть бути використані як довідковий матеріал у багатьох галузях фізичної хімії. Запропо-

новане у роботі рівняння може бути корисним для фахівців з рідиннофазного окиснення для попередньої оцінки реакційної здатності алкіларенів у реакціях продовження ланцюгу. Модифікований нами варіант програми МЧНДП/3 дозволяє робити розрахунки органічних сполук з кількістю атомів до 60 та з максимальним базисом 120 40. Розроблено варіант програми МЧНДП/3, який дозволяє розраховувати системи з відкритими оболонками за методом Рутана.

До захисту висуваються!

1. Результати розрахунків геометричних, електронних і термодинамічних характеристик молекул і радикалів алкілароматичного ряду.
2. Результати розрахунків поверхні потенційної енергії модельних реакцій відриву атому водню пероксильним радикалом.
3. Аналіз співвідношень між електронними характеристиками молекул алкіларенів та їх реакційною здатністю в реакції продовження ланцюга процесів рідиннофазного окиснення.

Публікація та апробація роботи. З матеріалів дисертаційної роботи опубліковано 7 статей, тези і доповіді на наукові конференції.

Структура роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, літературного огляду, чотирьох розділів, заключення, загальних висновків та списку цитованої літератури. Перший розділ присвячено огляду літератури. У другому розділі описана модифікація програм напівемпіричного розрахунку молекул та радикалів. Третій та четвертий розділи містять результати та обговорення розрахунків електронної та геометричної структури молекул вуглеводнів та відповідних їм радикалів, що утворюються при розриві α -С-Н-зв'язку. Останній розділ присвячено квантово-хімічним розрахункам поверхні потенційної енергії чотирьох реакцій відриву атому водню гідрпероксильним радикалом та аналізу співвідношень між властивостями перехідних станів реакцій, характеристиками структури ізольованих молекул та їх реакційною здатністю.

Робота викладена на 161 сторінках машинописного тексту, має 46 таблиць, 20 малюнків, бібліографію зі 141 назви.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ЇЇ ОБГОВОРЕННЯ

2. Модифікація програм напівемпіричного розрахунку молекул та радикалів

2.1. Програма розрахунку систем з відкритими оболонками у наближенні ОХФ. Програма МЧДП/3(ОХФ) становить варіант програми МЧДП/3, модернізований нами з урахуванням точного виду оператора Фока-Рутана, що дозволяє отримувати точно самозгоджений розв'язок за методом Рутана для відкритих оболонок. Програму розроблено разом з М.М.Местечкіним і Г.Е.Вейманом. Початковим наближенням є матриця густини методу "половинок електрону" (ПЕ), що одержується в оригінальній версії програми Д'яра. Оператор Фока-Рутана надано нами у вигляді, запропонованому М.М.Местечкіним:

$$F = H + G(P) - [Y, K(Z)]_+, \text{ де}$$

G - оператор нової міжелектронної взаємодії; H - одноелектронна частина оператора Фока; K - оператор обмінної взаємодії; P - матриця просторової густини; Z - матриця спінової густини; Y - матриця заліпкової зарядової густини.

Самозгодження з точністю до 10^{-5} за матрицею густини досягається за 3-15 циклів. Програма впробована на розрахунках оптимальної геометрії і теплот утворення різних органічних та неорганічних радикалів, а також застосовувалась для розрахунку констант ізотропної надтонкої взаємодії (INTV).

2.2. Шлях програми МЧДП/3(КВ) Програма являє собою програмний комплекс, основною якою є оригінальна програма Д'яра МЧДП/3, яка була модифікована нами з метою розширення її можливостей (максимальний базис - до 120 АО). Для прискорення та покращення згодимості СУП-розрахунку нами у програму додатково включені методи часткового і повного демпфування матриці густини і метод зсуву рівнів.

Додаткові блоки, включені нами до програми, дозволяють розраховувати характеристики КВ для синглетних та триплетних електронних станів систем з замкнутими оболонками (максимальна кількість конфігурацій - 80), а також дублетні та к्वартетні нами (максимальна кількість конфігурацій - 120). Програми розрахунку КВ, що ввійшли до програмного комплексу, надані Б.Ф.Мінаєвим і В.Н.Кокоравим.

3. Електронна та геометрична структура алкільних і бензильних радикалів.

3.1 Розрахунок конформацій органічних радикалів у різних варіантах одноелектронного наближення. У цьому розділі зрівнюється результати різних одноелектронних методів: ПЕ, обмеженого методу Хартрі-Фока-Рутана (ОХФ), конфігураційної взаємодії (КВ) та не обмеженого методу Хартрі-Фока (НХФ), які були застосовані нами до розрахунків конформаційних властивостей π -електронних радикалів, що в результаті внутрішнього

Таблиця 1

Ентальпії утворення (ΔH) радикалів у формах (а) і (б) та їх різниці ($\Delta\Delta H$), розраховані у різних наближеннях методу МЧНДП/3 (кДж/моль).

Радикал	Ф о р м а	Ентальпія								
		ПЕ		ОХФ		КВ		НХФ		експ.
		ΔH	$\Delta\Delta H$	ΔH	$\Delta\Delta H$	ΔH	$\Delta\Delta H$	ΔH	$\Delta\Delta H$	
CH_2CHCH_2	а	183,7	-19,8	183,7	-10,8	139,7	-58,9	151,1	-36,8	163±8
	б	203,5		194,5		198,6		187,9		
$CH_2CHCH(CH_3)$	а	122,6	-14,1	113,5	-10,8	89,5	-42,8	88,8	-29,1	127±6
	б	136,5		124,3		132,3		117,9		
$CH_2CHC(CH_3)_2$	а	103,8	-1,9	91,6	-1,4	76,1	-28,9	71,5	-15,2	-
	б	105,7		93,0		105,0		86,7		
$PhCH_2$	а	271,2	-1,0	248,1	-12,8	230,8	-38,6	216,0	-37,5	196,6
	б	272,2		260,9		269,4		253,5		
$PhCH(CH_3)$	а	215,5	8,2	188,2	-5,5	183,3	-22,5	160,8	-25,8	138±8
	б	207,3		193,7		205,8		186,6		
$PhC(CH_3)_2$	а	203,3	24,2	178,5	13,4	176,1	-2,0	155,3	3,0	-
	б	179,1		165,1		178,1		158,3		

обертання можуть перетворюватись на σ -електронні (відповідно форма (а) і (б) в табл. 1). Урахування варіаційної помилки (ОХФ і КВ) і додатково електронної кореляції (КВ і НХФ) дозволяє значно зменшити розбіг між ΔH , отриманими у методі МЧНДП/3-ПЕ та експериментом, особливо у випадку похідних бензильного радикалу. Найбільш адекватними для конформаційного аналізу радикалів визнаються методи НХФ і КВ.

3.2. Розрахунок констант ізотропної надтонкої взаємодії.

Розглянуто застосування методу МЧНДП/3-ОХФ до розрахунків деяких малих радикалів (CH_3 , CH_3CH_2 , CHO , $\text{CH}_2=\text{CH}$, NH_2 , CH_2SNC , NO_2 , HCN^- , NH_3^+ , BH_3^-) для отримання розподілу спінової густини і пов'язаних з нею констант ІНТВ на протонах. Якщо не врахувати результату для цис-протону вініля, то коефіцієнт кореляції з експериментальними даними дорівнює 0,995, а можливе відхилення $\Delta a_1 = \pm 2,3$ Б.

3.3. Електронні та геометричні характеристики структури алкіл-ароматичних радикалів, одержані у різних наближеннях.

Об'єктами дослідження були обрані ряд радикалів, що утворюються із молекул поліметилбензолів, поліетилбензолів та ізопропілбензолів при розриві бензильного С-Н-зв'язку. Розрахунок проводився методом МЧНДП/3 у наближеннях ПЕ і ОХФ з повною оптимізацією (за всіма незалежними змінними). Мінімізація енергії проводилась за методом Флетчера, точність розрахунку $1 \cdot 10^{-8}$ (за нормою градієнту).

Результати розрахунків свідчать про те, що при наявності змісників у орто-положенні один до одного або до радикального центру спостерігається значна деформація бензольного кільця у наближенні ПЕ; наближення ОХФ дає кращі результати.

У наближеннях МЧНДП/3-КВ і МЧНДП/3-ОХФ було отримано розподіл спінової густини (ρ) на атомах алкілароматичних та деяких щільнічних радикалів. Великі значення ρ_C на атомі вуглецю радикального центру, розраховані в наближенні Рутана, викликають сумніви. В ряду розрахованих радикалів вони змінюються мало: від 0,92 до 0,98. А значення ρ_C , близькі до одиниці, свідчать про майже повну локалізацію неспареного електрону на атомі С радикального центру і, отже, про відсутність спряження, що входить у протиріччя з величинами міжатомних відстаней, отриманих в ОХФ. Таким чином, наближення Рутана є виявляється незадовільним для розрахунків спінових заселеностей багатоматричних ароматичних π -електронних радикалів. Розраховані у наближенні КВ ρ_C здаються більш переконливими. Спінова густина на атомі С радикального центру в ряду метилзаміщених ароматичних радикалів лежить в межах 0,43-0,64, що відповідає експерименту (0,57- 0,77).

3.4. Теплоти утворення. Розрахунки теплот утворення проводились з повною оптимізацією геометрії систем методом МЧНДП/3 в наближеннях ПЕ, ОХФ і КВ. Аналіз абсолютних помилок при розрахунках за методом ПЕ показує, що метод ПЕ дає набагато завищені в порівнянні з експериментом значення ентальпій утворення більшої частини розрахованих радикалів. Корекція енергії у методі ОХФ дещо знижує абсолютну помилку. Найбільш близькі до експерименту результати дає метод КВ. У табл.2 надані розраховані методом КВ ентальпії утворення радикалів та відомі експериментальні значення.

При аналізі розрахунку ентальпій утворення алкілароматичних радикалів в'ясується загальна для всіх застосованих наближень обставина, що помилки в розрахунку ΔH_R значно збільшуються, якщо в кільці в алкільні замісники, що знаходяться в орто-положенні один до одного або до радикального центру. При розгляданні залежностей "експеримент-розрахунок" потрібне врахування структурних факторів. За структурний параметр для рівнянь багатопараметрових регресій ми взяли параметр N_{Or} , що характеризує наявність у радикалі орто-замісників та їх кількість. З урахуванням цього структурного параметру для групи із 7 алкілароматичних радикалів (табл.2) отримано наступне рівняння:

$$\Delta H_R^{експ} = -117,6 + 1,3 \Delta H_R^{КВ} - 23,1 N_{Or}; \quad r=0,967.$$

Підсумовуючи, можна сказати, що для напівемпіричних розрахунків багатоатомних алкілароматичних радикалів та таких значних їх властивостей, як ентальпії утворення та спіновий розподіл, найбільш придатним слід визнати метод МЧНДП/3-КВ. Однак, при цьому треба мати на увазі факт незадовільних розрахунків геометрії та теплот утворення алкілароматичних систем, що мають алкільні замісники у орто-положенні. Врахування наявності замісників у кільці в рівнянні регресії призводить до задовільного опису залежності розрахункових ентальпій утворення.

4. Електронна структура, геометричні та термодинамічні характеристики молекул алкілбензолів. У наближенні МЧНДП/3 нами проведено повну оптимізацію геометрії за методом Флетчера молекул поліметил-, поліетил- і поліізопропілбензолів.

Таблиця 2

Експериментальні та розраховані теплоти утворення молекул алкіларенів ($\Delta H_{RH}^{\text{експ}}$) та їх бензильних радикалів (ΔH_R), кДж/моль.

Молекула	$\Delta H_{RH}^{\text{експ}}$	$\Delta H_{RH}^{\text{МЧНДП/3}}$	$\Delta H_R^{\text{експ}}$	$\Delta H_R^{\text{КВ}}$
PhCH_3	50,2	93,2	196,6	230,8
<i>o</i> - CH_3PhCH_3	19,1	83,0	160,5	221,0
<i>m</i> - CH_3PhCH_3	17,3	67,8	162,5	208,1
<i>p</i> - CH_3PhCH_3	18,0	66,5	162,7	205,6
1,2,4-(CH_3) ₃ Ph	-13,8	56,8	125,7	196,8
1,3,5-(CH_3) ₃ Ph	-15,9	43,2	127,8	184,6
1,2,4,5-(CH_3) ₄ Ph	-45,2	45,7	-	184,3
(CH_3) ₅ Ph	-74,5	67,5	-	207,5
(CH_3) ₆ Ph	-105,8	91,3	-	231,5
PhC_2H_5	29,8	69,0	138	183,3
<i>m</i> - $\text{C}_2\text{H}_5\text{PhC}_2\text{H}_5$	-21,8	20,1	-	133,0
<i>p</i> - $\text{C}_2\text{H}_5\text{PhC}_2\text{H}_5$	-22,3	18,4	-	130,1
1,3,5-(C_2H_5) ₃ Ph	-74,9	-28,4	-	86,2
1,2,3,5-(C_2H_5) ₄ Ph	-123,0	-28,4	-	85,3
1,2,4,5-(C_2H_5) ₄ Ph	-123,3	-38,5	-	74,5
(C_2H_5) ₅ Ph	-175,3	-16,7	-	98,3
(C_2H_5) ₆ Ph	224,3	10,9	-	206,7
$\text{PhCH}(\text{CH}_3)_2$	3,9	82,4	-	176,1
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{PhCH}(\text{CH}_3)_2$	-	55,4	-	-
<i>o</i> - $\text{IC}_3\text{H}_7\text{Ph-IC}_3\text{H}_7$	-	75,7	-	195,0
<i>m</i> - $\text{IC}_3\text{H}_7\text{Ph-IC}_3\text{H}_7$	-	46,4	-	141,8
<i>p</i> - $\text{IC}_3\text{H}_7\text{Ph-IC}_3\text{H}_7$	-	44,3	-	138,1
1,2,4-(IC_3H_7)Ph	-	38,2	-	129,3
1,2,4,5-(IC_3H_7)Ph	-	44,5	-	133,9
<i>p</i> - ClPhCH_3	-	58,2	-	195,8
<i>m</i> - ClPhCH_3	-	58,6	-	198,3
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OPhCH}_3$	-	-107,1	-	33,2
<i>p</i> - $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\text{PhCH}_3$	-	-70,7	-	67,8
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OPhC}_2\text{H}_5$	-	-128,4	-	-17,1
<i>p</i> - $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\text{PhC}_2\text{H}_5$	-	-94,6	-	15,9
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OPhCH}(\text{CH}_3)_2$	-	-118,0	-	10,9
<i>p</i> - $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\text{PhCH}(\text{CH}_3)_2$	-	-82,0	-	10,9

Як свідчать результати табл.2, метод МЧНДП/3 дає завищену оцінку теплот утворення ароматичних молекул у порівнянні з експериментом, при цьому помилка значно збільшується при зростанні кількості алкільних замісників у бензолному кільці, досягаючи 235 кДж/моль для гексаетилбензолу. Корекцією енергії МЧНДП/3 через урахування КВ вдається значно знизити помилку у визначенні теплот утворення молекул алкілбензолів. При цьому для більшості сполук помилки попадають до інтервалу ± 20 кДж/моль. Виняток становлять молекули, які мають алкільні замісники у орто-положенні один до одного. При зростанні їх кількості помилка починає суттєво збільшуватись, однак залишається меншою, ніж у розрахунках без КВ. Так, для гексаетилбензолу відхилення від експерименту становить 230 кДж/моль, тобто у цьому разі врахування КВ практично не впливає на покращення розрахункової величини ΔH у порівнянні зі стандартним методом МЧНДП/3.

У підсумку для алкілароматичних молекул маємо таку лінійну кореляцію:

$$\Delta H_{RH}^{експ} = 1,18 \Delta H_{RH}^{МЧНДП/3} - 89,85; \quad r=0,813.$$

Очевидно, що потрібне врахування кількості алкільних замісників у орто-положеннях ($n_{ор}$). Тоді для 22 ароматичних молекул маємо наступне рівняння багатопараметрової лінійної кореляції:

$$\Delta H_{RH}^{експ} = -44,6 + 1,06 \Delta H_{RH}^{МЧНДП/3} - 13,7 n_{ор}; \quad r=0,967.$$

Розрахунок за методом МЧНДП/3 дозволяє отримувати так звані вертикальні потенціали іонізації (ПІ), що відповідають вилученню електрона з вищої подвійно зайнятої молекулярної орбіталі молекули (ПІ за Купменсом) (табл.3). Розраховані значення ПІ ϵ , як правило, завищеними відносно експериментальних у межах 0,1-1,0 еВ. Більш строгий підхід до розрахунку вертикальних ПІ потребує врахування зміни електронного стану молекули при іонізації, що досягається шляхом розрахунку дублетних станів відповідного катіон-радикалу. Розрахунок електронної структури катіон-радикалів проводився у кількох наближеннях: МЧНДП/3-ПЕ, МЧНДП/3-ОХФ та МЧНДП/3-КВ. Вертикальні ПІ молекул I_{RH} (табл.3) розраховувались за формулою:

$$I_{RH} = (\Delta H_{RH}^{\oplus} - \Delta H_{RH})$$

Використовувались теплоти утворення молекул ΔH , розраховані у

Потенціали іонізації молекул алкіларенів I, eВ.

Молекула	I, екоп	I, розрахунок			
		Купманс	ОХФ	ПЕ	КВ
PhCH ₃	8,82	8,93	8,50	8,53	8,34
o-CH ₃ PhCH ₃	8,56	8,83	-	8,38	8,23
m-CH ₃ PhCH ₃	8,56	8,85	8,38	8,41	8,26
p-CH ₃ PhCH ₃	8,44	8,73	-	8,26	8,17
1,2,4-(CH ₃) ₃ Ph	8,27	8,68	8,15	8,18	8,06
1,3,5-(CH ₃) ₃ Ph	8,42	8,88	8,33	8,36	8,22
1,2,4,5-(CH ₃) ₄ Ph	8,05	8,59	8,03	8,06	7,92
Ph(CH ₃) ₅	7,92	8,62	8,02	8,05	7,90
Ph(CH ₃) ₆	7,85	8,63	7,99	8,03	7,89
p-CH ₃ Ph-1C ₃ H ₇	8,29	8,75	-	-	-
p-C(O)CH ₃ PhCH ₃	-	9,20	-	8,69	8,56
p-Cl-PhCH ₃	8,70	8,89	8,47	8,49	8,37
m-Cl-PhCH ₃	8,83	9,02	8,60	8,63	8,48
p-CH ₃ OPhCH ₃	8,48	8,27	-	7,80	7,64
PhC ₂ H ₅	8,77	8,94	-	8,51	8,43
m-C ₂ H ₅ PhC ₂ H ₅	-	8,87	-	8,36	8,26
p-C ₂ H ₅ PhC ₂ H ₅	-	8,75	-	8,24	8,16
1,3,5-(C ₂ H ₅) ₃ Ph	8,32	8,90	-	8,30	8,21
1,2,3,5-(C ₂ H ₅) ₄ Ph	-	8,72	-	8,06	7,99
1,2,4,5-(C ₂ H ₅) ₄ Ph	-	8,63	-	8,00	7,90
(C ₂ H ₅) ₅ Ph	-	8,64	-	7,97	7,86
Ph(C ₂ H ₅) ₆	7,71	8,65	-	7,91	7,81
p-C(O)CH ₃ PhC ₂ H ₅	-	9,20	-	8,67	8,59
PhCH(CH ₃) ₂	8,71	8,95	-	8,49	8,40
o-1C ₃ H ₇ Ph1C ₃ H ₇	-	8,86	-	8,30	8,25
m-1C ₃ H ₇ Ph1C ₃ H ₇	-	8,88	-	8,33	8,26
p-1C ₃ H ₇ Ph1C ₃ H ₇	-	8,77	-	8,21	8,16
1,2,4-(1C ₃ H ₇) ₃ Ph	-	8,73	-	8,08	8,03
1,2,4,5-(1C ₃ H ₇) ₄ Ph	-	8,67	-	7,85	7,77
p-CH ₃ OPh1C ₃ H ₇	-	8,29	-	7,75	7,65
p-C(O)CH ₃ Ph1C ₃ H ₇	-	9,20	-	8,65	8,60
Ph ₂ CH ₂	8,55	8,85	-	8,59	8,55
Ph ₃ CH	8,34	8,82	-	8,52	8,49

наближенні МЧДП/3, та теплоти утворення катіон-радикалів ΔH_{RH}^{\ominus} , розраховані у наближеннях ПЕ, КВ і ОХФ. Розраховані у методах ПЕ і КВ для широкого кола вуглеводнів різної будови (28 систем) ПІ добре корелюють з експериментальними:

$$I_{\text{експ}} = 0,889 \cdot I_{\text{КВ}} + 1,110, \quad r=0,980.$$

$$I_{\text{експ}} = 0,907 \cdot I_{\text{ПЕ}} + 0,854, \quad r=0,983.$$

Для 12 систем, катіон-радикали яких розраховані у ОХФ:

$$I_{\text{експ}} = 0,929 \cdot I_{\text{ОХФ}} + 0,707, \quad r=0,980.$$

Таким чином, для розрахунку вертикальних ПІ вуглеводнів методи ПЕ, ОХФ і КВ є практично рівноцінними.

Енергії α -С-Н-зв'язків досліджених молекул визначались за формулою:

$$D_{\text{C-H}} = \Delta H_{\text{R}} - \Delta H_{\text{RH}} + \Delta H_{\text{H}}^{\cdot}, \text{ де } \Delta H_{\text{H}}^{\cdot} = 218,0 \text{ кДж/моль.}$$

Використовувались ентальпії утворення молекул, розраховані у наближенні МЧДП/3, як найбільш оптимальні. Ентальпії утворення молекул, розраховані у наближенні МЧДП/3, та ентальпії утворення радикалів, отримані у наближенні МЧДП/3-КВ, завищені приблизно на одну й ту саму величину, тому для розрахунку енергій α -С-Н-зв'язків використовувались відповідні величини $\Delta H_{\text{КВ}}^{\cdot}$ радикалів. У цьому разі повинна мати місце компенсація помилок при розрахунку $D_{\text{C-H}}$. Розраховані енергії розриву бензильних С-Н-зв'язків $D_{\text{C-H}}^{\text{розр}}$ молекул метил-, етил- та ізопропілбензолів та відомі експериментальні значення $I_{\text{C-H}}^{\text{експ}}$ надані у табл.4. В межах кожного із розглянутих рядів алкілбензолів енергія розриву α -С-Н-зв'язків практично не змінюється. Зміни $D_{\text{C-H}}$ при переході від одного класу до другого значні, і їх тенденція відповідає змінам у значеннях $D_{\text{C-H}}$, експериментально визначених: метилбензол ($D_{\text{C-H}} = 356$ кДж/моль) > етилбензол ($D_{\text{C-H}} = 343$ кДж/моль) > ізопропілбензол ($D_{\text{C-H}} = 330$ кДж/моль).

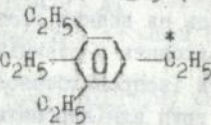
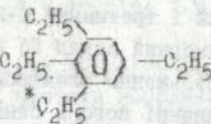
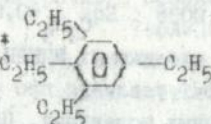
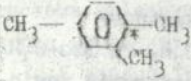
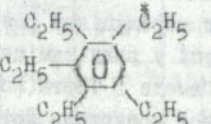
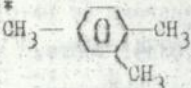
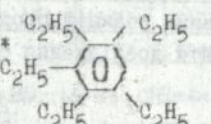
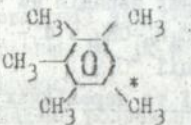
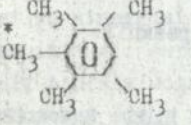
З використанням небагаточисленних (17) експериментальних величин $D_{\text{C-H}}$ було проведено статистичну обробку отриманих результатів. Відповідне рівняння:

$$D_{\text{C-H}}^{\text{експ}} = -0,27 + 1,05 D_{\text{C-H}}^{\text{розр}}; \text{ коефіцієнт кореляції } 0,849.$$

Значно кращий результат спостерігається для енергій розриву первинних С-Н-зв'язків. Так, для кількох (5) $D_{\text{C-H}}$ ряду метилбензолів було отримано наступне рівняння:

Таблиця 4

Енергія розриву С-Н-зв'язків молекул алкіларенів (D_{C-H} , кДж/моль)

Молекула	Дексп C-H	Дрозр C-H	Молекула	Дексп C-H	Дрозр C-H
$PhCH_3$	356	355,6	$1,2,4,5-(C_2H_5)_4Ph$	-	330,9
$o-CH_3PhCH_3$	359,4	356,0		-	333,0
$m-CH_3PhCH_3$	324,7	358,1		-	331,8
$p-CH_3PhCH_3$	356	356,9		-	342,7
	357,5	357,7		-	333,0
	-	358,6		-	346,8
$1,3,5-(CH_3)_3Ph$	361,7	359,4	Ph_2CH_2	339	324,7
$1,2,4,5-(CH_3)_4Ph$	-	356,5	$PhCH(CH_3)_2$	330	311,7
	-	358,1	$o-1C_3H_7Ph-1C_3H_7$	-	336,8
	-	357,3	$m-1C_3H_7Ph-1C_3H_7$	-	313,4
$Ph(CH_3)_6$	-	358,1	$p-1C_3H_7Ph-1C_3H_7$	-	311,7
$p-ClPhCH_3$	-	355,6	$1,2,4,5-(1C_3H_7)_4Ph$	-	332,2
$m-ClPhCH_3$	-	357,7	$p-CH_3OPh-1C_3H_7$	-	310,4
$p-CH_3OPhCH_3$	-	356,9	$p-C(O)CH_3Ph-1C_3H_7$	-	310,9
$p-C(O)CH_3PhCH_3$	-	356,5	Ph_3CH	314	312,1
PhC_2H_5	343,1	332,2	$1,2,4-(1C_3H_7)_3Ph$	-	336,8
$m-C_2H_5PhC_2H_5$	-	330,9			
$p-C_2H_5PhC_2H_5$	-	329,7			
$1,3,5-(C_2H_5)_3Ph$	-	332,6			
$p-CH_3OPhC_2H_5$	-	329,3			
$p-C(O)CH_3PhC_2H_5$	-	328,4			

* - місце розриву С-Н-зв'язку

$D_{C-H}^{експ} = -0,27 + 1,05 D_{C-H}^{розра} ;$ коефіцієнт кореляції 0,849.
Значно кращий результат спостерігається для енергій розриву первинних С-Н-зв'язків. Так, для кількох(5) D_{C-H} ряду метилбензолів було отримано наступне рівняння:

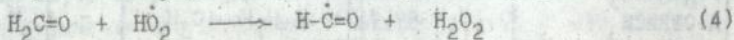
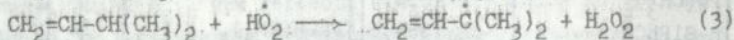
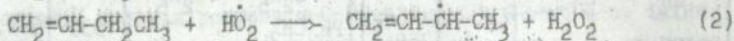
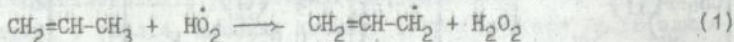
$$D_{C-H}^{експ} = -213,53 + 1,60 D_{C-H}^{розра} ; \text{ коефіцієнт кореляції } 0,925.$$

Зупинимось на деяких особливостях розподілу зарядів на атомах, що надходять у реакційний центр молекул метилбензолу, етилбензолу та ізопропілбензолу, які становлять інтерес як представники груп алкілароматичних сполук, що мають первинний, вторинний і третинний С-Н-зв'язок у бензильному положенні. Сумарний заряд Σq на групах CH_3 , C_2H_5 та $iso-C_3H_7$ відображає збільшення електронно-донорних властивостей замісника при з'єднанні його з бензольним кільцем.

Так, $\Sigma q_{CH_3} = 0,0036 < \Sigma q_{C_2H_5} = 0,0101 < \Sigma q_{C_3H_7} = 0,0115$. Тобто, розрахунок у наближенні МЧДП/3 у цілому якісно правильно передає існуючі уявлення про розподіл електронної густини в алкілароматичних молекулах. Цей висновок підтверджується також добрими кореляціями розрахованих сумарних зарядів на метильній групі у ряду заміщених толуолів $X-C_6H_5-CH_3$ з σ -константами Гамета і Тафта(коефіцієнт кореляції $\sim 0,9$).

5.1. Розрахунок поверхонь потенційної енергії та перехідних станів модельних реакцій продовження ланцюгу

За об'єкти дослідження обрані наступні реакції:



Розрахунок поверхневих потенційної енергії, локалізація ПС, розрахунок фізико-хімічних характеристик реагентів, продуктів та структур, відповідних ПС, проводились методом МЧДП/3 у наближенні НХФ. Для пошуку локалізованих ПС реакцій(1-4) було розроблено спеціальну методику, засновану на тій властивості наближення нульового диференційного перекривання, згідно з яким повну енергію системи можна дати у вигляді суми двохатомних та одноатомних складових. У цьому випадку існує єдиний перетин на ППЕ, одержаний за умови:

$$E_{R...H}(Q) = E_{H...OON}(Q), \text{ де}$$

$$E_{R...H}(Q) = \sum_A E_{A-H}(Q) \quad \text{та} \quad E_{H...OON}(Q) = \sum_B E_{H-B}(Q).$$

Тут E_{A-H} - двохатомні енергії атомів А фрагменту R з атомом H та E_{H-B} - двохатомні енергії атому H з атомами В фрагменту HOO.

На другому етапі локалізації в точці мінімуму вирішується система зв'язаних рівнянь: $\sigma(Q) = 0$ та $\sigma(X) = 0$, де σ - норма градієнту.

У таблиці 5 приведено точність локалізації ПС реакцій (1-4) та значення єдиної уявної частоти координати реакції ν^* у ПС, що відповідає моді антисиметричного коливання



Таблиця 5

Точність локалізації ПС та уявної частоти коливань

З використанням одержаних квантово-хімічних результатів були розраховані ентропії утворення молекул реагентів, ПС та продуктів реакцій(1-4). У таблиці 6 надані розраховані активаційні та кінетичні параметри реакцій(1-4): ентальпії активації $\Delta\Delta H$ (кДж/моль), ентропії активації $\Delta\Delta S$ (Дж/моль*К), Q -

Реакція	$\sigma(Q)$	$\sigma(X)$	$\nu^*(Q)$, см ⁻¹
(1)	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	-1683
(2)	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	-1511
(3)	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-1622
(4)	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$	-1550

тепловий ефект (кДж/моль), $K_P^{\text{експ}}$ - експериментальні середні значення констант швидкості для органічних речовин, що вміщують первинний, вторинний та третинний С-Н зв'язки, які знаходяться у α -положенні до подвійного зв'язку при 348 К (л/моль*с); K_1/K_3 - відношення розрахованої константи швидкості і-тої реакції до константи швидкості реакції(3); А - розраховані значення предекспонентів, (л/моль*с); в останньому стовпці приведено розрахований експоненційний член рівняння Ареніуса. Розрахунок предекспонентів А за отриманим значенням ентропії активації дає величину, що лежить у області експериментальних значень (10^4 - 10^7 л/моль*с). Ентальпії активації є симпатними до експериментально оцінених, однак за абсолютними значеннями завищеними на 40-50 кДж/моль. Відносні значення

констант K_1/K_3 добре узгоджуються з експериментальними величинами, за винятком аномально високого значення для реакції (4). Аналіз відносних величин експоненційного члену рівняння Ареніуса дає дещо краще узгодження з експериментальним рядом реакційної здатності.

У таблиці 7 наведено рівноважні відстані R^* між атомами реакційного центру С...Н...О у ПС реакцій (1-4). Аналіз змін довжин зв'язків С-Н та О-Н показує, що величина ΔR_{C-H}^* приблизно однакова для всіх досліджених реакцій і становить $\sim 0,1$ А, розтягнення ж довжини О-Н зв'язку ΔR_{O-H}^* змінюється більш суттєво - у межах 0,24-0,33 А. Таким чином, більш чутливим

Таблиця 6

Активаци́йні та кінетичні параметри реакцій(1-4)

Реакція	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	Q	$K_p^{експ}$	K_1/K_3	A	$\exp[(E_3 - E_1)/RT]$
(1)	93,8	-127,8	6,9	0,2	0,2	$8,6 \cdot 10^6$	0,1
(2)	89,1	-140,6	-27,6	0,6	0,4	$2,5 \cdot 10^6$	0,5
(3)	87,3	-139,0	-57,9	1,0	1,0	$3,2 \cdot 10^6$	1,0
(4)	74,9	-117,1	-27,5	50	1600	$3,6 \cdot 10^7$	150

характеристиком є не розтягнення С-Н-зв'язку, а довжина О-Н зв'язку, що утворюється у гідропероксиді. Отримані значення ΔR^* свідчать про те, що ПС реакцій (1-4) за своєю будовою є ближчим до структур реагентів. Ми ввели величину $R^* = \Delta R_{O-H}^* / \Delta R_{C-H}^*$, яка виявляється корисною при використанні таких понять, як "ранній" чи "пізній" перехідний стан (табл.7). Надані у табл.7 значення параметру R^* свідчать про

Таблиця 7

Довжини зв'язків С-Н і О-Н у молекулах реагентів($R_{C-H}^{реак}$), продуктів($R_{O-H}^{прод}$) реакцій і у перехідних станах(R^*), А.

Реакція	$R_{C-H}^{реак}$	R_{C-H}^*	ΔR_{C-H}^*	R_{O-H}^*	$R_{O-H}^{прод}$	ΔR_{O-H}^*	R^*
(1)	1,1125	1,2244	0,1119	1,2081	0,9648	0,2433	2,2
(2)	1,1230	1,2223	0,0993	1,2468	"-	0,2820	2,8
(3)	1,1333	1,2340	0,1007	1,2693	"-	0,3045	3,0
(4)	1,1230	1,2069	0,0839	1,2936	"-	0,3288	3,9

$$(\Delta R^* = R - R^*; R^* = \Delta R_{OH}^* / \Delta R_{CH}^*)$$

те, що перехідні стани реакцій (1-4) є ранніми, а значення параметру R^* збільшуються при переході від реакції(1) до реакції(4). Очевидно, що чим більша величина R^* , тим більш раннім буде ПС реакції. Таким чином, найбільш раннім з усіх є ПС реакції(4), а ПС реакції(1) – найпізнішим у ряду. Як видно із табл.6,7, між ентальпією активації реакції ΔH^* та параметром R^* існує залежність: чим більш раннім є ПС, тим менша ентальпія активації розглянутих реакцій. Одержані структурні результати узгоджуються також з отриманими значеннями розподілу спінової та зарядової густини на фрагментах реакційного центру(табл.8). Спінова густина на гідропероксидному фрагменті збільшується при переході від реакції(1) до реакції (4), тобто ПС(4) є найбільш "раннім" з усіх ПС, а ПС(1) – найбільш "пізнім", що узгоджується з розглянутою вище зміною параметра R^* .

Таблиця 8

Спінова густина(ρ^*), заряди(q^*) на фрагментах ПС та енергія електростатичної стабілізації $E_{ел.ст}$ (кДж/моль) ПС реакцій(1-4).

Реакція	ρ^*			q^*			$E_{ел.ст}$
	R	H	O ₂ H	R	H	O ₂ H	
(1)	0,4807	-0,1737	0,6930	0,0218	0,1105	-0,1323	-14,09
(2)	0,4322	-0,1684	0,7362	0,0349	0,0855	-0,1204	-8,09
(3)	0,4352	-0,1752	0,7400	0,0468	0,0737	-0,1205	-5,84
(4)	0,4234	-0,1911	0,7674	0,0854	0,0148	-0,1002	-0,13

У ПС реакції(1-4) спостерігається суттєвий розділ зарядів, який можна трактувати як перенос електронної густини з молекулярного фрагменту RH на пероксидний радикал HO₂(табл.8). При цьому слід відмітити, що в основному (до 98%), заряд несе атом водню, що входить до реакційного центру, і у кілька разів менше з решти вуглеводневої частини молекули, тобто з периферійних атомів. Можна оцінити внесок електростатичної взаємодії цих розділених зарядів у стабілізацію ПС. З'ясовується, що чим більш пізній ПС, тим більша енергія електростатичної стабілізації ($E_{ел.ст}$, табл.8). Це важливий результат, який дозволяє припустити, що при пізньому ПС реакційна здатність молекул буде більш чутлива до факторів, що характеризують її електронно-донорні властивості, чим у разі

раннього ПС.

5.2. Аналіз співвідношень між властивостями перехідного стану та властивостями ізольованих молекул. Оскільки перехідні стани реакцій (1-4) близькі за своєю будовою до структури реагентів, здається перспективним знаходження зв'язку між властивостями ПС та кінетичними параметрами реакцій, з одного боку, та між властивостями ПС і характеристиками ізольованих реагентів, з другого боку.

Після відповідного аналізу з'ясувалось, що існує кореляційна залежність між параметром R^* , який характеризує тип ПС реакції та величиною, яка становить співвідношення між зарядом на відщеплюваному атомі водню та потенціалом іонізації молекули ($F=q_H^+/I$):

$$R^* = 3,67 - 1,13 \cdot 10^{-5} (1/F^2), \text{ коефіцієнт кореляції } 0,913.$$

З другого боку, існує лінійна залежність між усередненими експериментальними константами реакцій відщеплення та характеристиками ПС - R^* та q_H^+ :

$$\ln k_p = -9,2 + 3,2 R^*, \text{ коефіцієнт кореляції } 0,968$$

$$\ln k_p = 4,6 - 58,96 (q_H^+) \text{ коефіцієнт кореляції } 0,994$$

Очевидно, що отримана залежність підтверджує висновок про те, що реакційна здатність молекул у реакціях радикального відриву залежить від типу ПС та ступеню розділення зарядів у ПС. Ми одержали наступне рівняння для логарифму загальної константи швидкості:

$$\ln k_p = -4,27 - 802,05 \cdot F + 3,8 \cdot 10^{-6} (1/F^{1/2}); \quad r = 1,0.$$

Таким чином, для чотирьох реакцій відщеплення атому водню гідропероксидним радикалом з великою точністю можна визначати константи швидкості, виходячи з фізико-хімічних характеристик вступаючих у взаємодію молекул. З метою перевірки висунутої гіпотези нами було розглянуто тридцять реакцій радикального відриву, в яких беруть участь молекули ароматичного ряду, і для яких відомі експериментальні константи швидкості відщеплення атому водню кумілпероксильним радикалом при 348 К. Оскільки коло досліджуваних сполук значно розширено, і до нього виключені молекули, які мають інколи дуже значні відмінності у структурі, врахування цих структурних особливостей ми здійснювали за допомогою параметрів N_{Or} , N_{CH} та N_0 , що означають відповідно кількість орто-замісників у кіль-

НА Укріна
 В. Стефанів
 НА Укріна

ці, кількість реакційноздатних бензильних С-Н-зв'язків та наявність гідрованого циклу. Кореляція між експериментальними загальними константами реакцій відриву, параметром F та структурними параметрами молекул реагентів:

$$\ln k_p = aF + b(1/F^2) + cN_{\text{ог}} + dN_c + fN_{\text{ОН}}, \text{ де}$$

$a = -294,79$; $b = -2,3 \cdot 10^{-5}$; $c = 0,13$; $d = 1,63$; $f = 0,18$; $r = 0,980$

Приймаючи до уваги простоту рівняння та мінімальний набір фізичних величин, які характеризують ізольовану молекулу реагента, можна визнати, що запропонована модель оцінки реакційної здатності алкілароматичних молекул у елементарних актах відщеплення атому водню дає добрі результати для констант швидкостей.

Висновки

1. Здійснено програмну реалізацію методу Рутана для розрахунку систем з відкритими оболонками у наближенні МЧНДП/3. Досліджено застосовність різних наближень методу МЧНДП/3 до розрахунків фізико-хімічних характеристик (електронна та геометрична будова, термодинамічні параметри, конформаційні властивості) С, О, N -центрованих радикалів.
2. Виконані квантово-хімічні розрахунки електронної та геометричної структури ряду органічних молекул (алкіларенів, а також алкенів, циклоалкенів, та циклоалканів) та відповідних радикалів, що утворюються із молекул шляхом розриву α -С-Н-зв'язку. Для цих систем розраховано теплоти утворення, потенціали іонізації, енергії розриву α -С-Н-зв'язків.
3. Розроблено нову методику локалізації перехідного стану реакції відриву атому водню пероксирадикалами у методі МЧНДП/3.
4. Виконано розрахунки поверхні потенційної енергії та визначені електронні, геометричні та термодинамічні характеристики перехідних станів для чотирьох модельних реакцій відриву атому водню гідропероксирадикалом.
5. Показано, що кількісно описати залежність реактивності молекул від їх будови у реакціях відриву атому водню можна, враховуючи лише два основних фактори: тип перехідного стану (раннє чи пізнє) та електронно-донорні властивості молекул. Запропоновано кореляційне рівняння, що лінійно пов'язує

логарифм константи швидкості реакції відриву атому водню (продовження ланцюгів) в електронними характеристиками ізовольовані молекули.

Основний зміст дисертації викладено у наступних роботах

1. Вайман Г.Е., Дмитрук А.Ф., Заречная О.М. Расчет констант изостроного сверхтонкого расщепления спектров ЭИР в методе МЧЩП/3 // Журн. структ.хим. - 1989. - 29, N 1. С.165-167.
2. Дмитрук А.Ф., Заречная О.М. Электронные свойства переходного состояния реакции отрыва атома водорода, находящегося в α -положении к двойной связи, гидроксидным радикалом //Тез. докл. Всесоюзной конференции "Кинетика радикальных жидкофазных реакций". - Ярославль. - 1990. С.12.
3. Опейда И.А., Ефимова И.В., Матвиенко А.Г., Дмитрук А.Ф., Заречная О.М. Структура и реакционная способность некоторых этиларенов в реакции с пероксирадикалами //Кинетика и катализ. - 1990. - 31, вып.6. - С.1342-1347.
4. Дмитрук А.Ф., Заречная О.М., Вайман Г.Е. Расчет конформаций органических радикалов в различных вариантах одноэлектронного приближения в методе МЧЩП/3 //Журн.структ.хим. - 1991. - 32, N 2. - С.144-145.
5. Мардоян В.А., Мусараян М.В., Танадян Л.В., Дмитрук А.Ф., Заречная О.М. Электронное строение и реакционная способность альдегидов в реакции отрыва атома водорода пероксильным радикалом // Журн.хим. физ. - 1991. - 10, N 7. - С.978-980.
6. Минаев Б.Ф., Дмитрук А.Ф., Заречная О.М. Расчет основного и возбужденных электронных состояний молекулы бензола и его алкилзамещенных в приближении МЧЩП/3 // Доп. в УкрНТИ 15.03.93г., П497-УК93.
7. Дмитрук А.Ф., Заречная О.М. Характеристики переходного состояния реакции отрыва атома водорода пероксидными радикалами и реакционная способность молекул и радикалов в этой реакции.//Тез. докл.Х Всесоюзного совещания по квантовой химии. Казань.-1991.- С.95.
8. Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Заречная О.М. Характеристики переходного состояния и реакционная способность молекул

Углеводородов в реакции отрыва атома водорода пероксидными радикалами //Теор. и эксп. хим. - 1991, 27, N 4. - С.479-482.
9. Опейда И.А., Дмитрук А.Ф., Заречная О.М. О роли переноса заряда в реакциях отрыва атома водорода пероксидными радикалами.//Теор. и эксп.хим. - 1993. - 29, N 1. - С.37-40.

Зурганов

Подписано к печати 19.05.94, Заказ 445, тираж 100
Изд. уч. изд. Способ печати офсетный.
Донецкая городская типография

APR 20 1954

457676

AB 30.524

AB 30.524

AB 30.524