

УДК 544.18.541.1

**Володимир ДУТКА, Надія ТКАЧУК, Ярослав КОВАЛЬСЬКИЙ,
Наталія ОЩАПОВСЬКА**

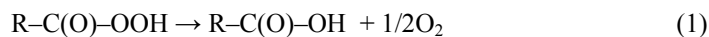
МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЙ ЗА УЧАСТЮ АЛІФАТИЧНИХ ПЕРОКСИКИСЛОТ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vdutka@ukr.net*

Проведено квантово-хімічні розрахунки ряду аліфатичних пероксикислот та відповідних карбонових кислот. Розраховані різними напівемпіричними методами теплоти утворення (ΔH_f°) досліджуваних сполук задовільно узгоджуються з термодімічними даними. Залежності ΔH_f° від кількості атомів карбону (N) в молекулах пероксикислот та карбонових кислот мають лінійний характер. Запропоновано лінійні рівняння, які зв'язують величини ΔH_f° з числом атомів карбону в молекулі. Отримані рівняння допомагають визначити теплоти утворення пероксикислот та карбонових кислот, для яких відсутні термодімічні дані. На основі обчислених значень ΔH_f° розраховано теплові ефекти реакцій розкладу та гідролізу аліфатичних пероксикислот.

Ключові слова: пероксикислоти, гідроліз, розклад, карбонові кислоти, теплові ефекти, квантово-хімічні розрахунки.

Органічні пероксикислоти – ефективні окиснюючі агенти. Порівняно з такими окисниками як пероксидисульфати, перманганати та дихромати пероксикислоти (ПК) проявляють м'яку окиснюючу дію, відтак, швидкість процесу легко контролювати [1–3]. Поряд із тим, ПК є нестабільним класом органічних сполук, оскільки і в чистому стані, і в розчині здатні розкладатися часто за декількома механізмами одночасно, що сильно ускладнює аналіз механізмів досліджуваних процесів та пошук шляхів їхньої стабілізації. Реакції розкладу ПК, які перебігають під час зберігання за температур 260–280 К, не вивчені, крім того, в літературі немає даних, які б характеризували цей процес. Згідно з літературними даними [4] реакція перебігає згідно зі схемою:



За наявності води, перебігає реакція гідролізу ПК, яка приводить до утворення вихідної карбонової кислоти та пероксиду водню:



Реакція гідролізу, так як і розклад ПК, маловивчена, а в літературі немає фізико-хімічних параметрів для цього процесу. Цінну інформацію про теплові ефекти реакцій, механізми хімічних процесів, параметри перехідного стану можуть дати квантово-хімічні розрахунки [5, 6]. У цій праці проведено теоретичні розрахунки для реакцій (1, 2) квантово-хімічними методами. Розрахунки проводили напівемпі-

ричними методами з пакета програм MOPAC2016 [7] та використовували графічний інтерфейс Winmostar [8]. Для вибору напівемпіричного методу, який би найбільше відповідав експериментальним результатам, розрахунки проводили методами AM1, PM3, PM6, PM7 MNDO та RM1. Усі розрахунки проводили для газової фази. Молекулярне моделювання дає змогу теоретично розрахувати оптимальну будову молекул, між'ядерні віддалі, між'ядерні плоскі кути та дієдральні кути, теплоти утворення (ΔH_f°), потенціали іонізації (I_x), енергії вищої занятої ($E_{ВЗМО}$) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі ($E_{НВМО}$), площу (S) та об'єм (V) молекул, дипольний момент (D) та інші параметри. Результати квантово-хімічних обчислень для октанової та пероксиоктанової кислот наведено в табл. 1, 2. Подібні розрахунки різними методами проведено для аліфатичних пероксикислот та відповідних карбонових кислот, які містили – від 1 до 10 атомів карбону у молекулі.

Таблиця 1

Фізико-хімічні параметри молекули октанової кислоти, розраховані різними напівемпіричними методами

Table 1

Physico-chemical parameters of the molecule of octanoic acid, calculated by different semiempirical methods

Параметр	Метод розрахунку					
	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1	MNDO
ΔH_f° , кДж/моль	-594,53	-555,44	-544,28	-550,68	-544,71	-538,16
I_x , eV	11,023	11,129	10,918	10,917	11,028	11,469
S , Å ²	206,04	205,16	206,18	206,44	205,19	210,55
V , Å ³	204,21	204,22	203,25	204,43	204,54	209,57
$E_{ВЗМО}$, eV	-11,023	-11,129	-10,918	-10,917	-11,028	-11,469
$E_{НВМО}$, eV	1,031	0,965	0,561	0,932	1,157	0,898
μ , eV	-4,996	-5,082	-5,179	-4,993	-4,936	-5,289
η , eV	12,054	12,094	11,479	11,849	12,185	12,367
D , Дебай	1,753	1,883	1,932	1,867	1,860	1,728

За числовими значеннями $E_{ВЗМО}$ та $E_{НВМО}$ розраховано електронний хімічний потенціал (μ) та жорсткість молекули (η) за формулами: $\mu = (E_{ВЗМО} + E_{НВМО})/2$ та $\eta = (E_{НВМО} - E_{ВЗМО})$ [9, 10]. Числові значення цих параметрів допомагають оцінити нуклеофільні та електрофільні властивості молекул.

Залежності теплот утворення карбонових кислот та пероксикислот від кількості атомів карбону у молекулі, розраховані різними напівемпіричними методами, лінійні (рис. 1).

Варто зазначити, що теплоти утворення карбонових кислот, обчислені квантово-хімічними методами, задовільно збігаються з відповідними величинами, отриманими термохімічними методами. Числові значення ΔH_f° для карбонових кислот взято з літератури [11–13]. Величини ΔH_f° та дипольних моментів пероксикислот та карбонових кислот, розраховані різними методами, та експериментальні значення досліджуваних величин наведено в табл. 3, 4. Дипольні моменти досліджуваних сполук, визначені експериментально, взято з довідника [14].

Таблиця 2

Фізико-хімічні параметри молекули пероксиоктанової кислоти, розраховані різними напівемпіричними методами

Table 2

Physico-chemical parameters of the molecule of peroxy-octanoic acid, calculated by different semiempirical methods

Параметр	Молекула					
	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1	MNDO
ΔH_f° , кДж/моль	-462,32	-454,76	-403,94	-430,58	-441,89	-424,66
I_x , eV	11,088	11,150	10,476	10,668	10,984	11,309
S , Å ²	217,07	218,47	217,74	218,11	216,13	222,48
V , Å ³	215,22	216,89	215,74	216,65	216,72	220,51
$E_{ВЗМО}$, eV	-11,089	-11,150	-10,477	-10,669	-10,984	-11,309
$E_{НВМО}$, eV	0,644	0,327	-0,529	0,072	0,928	0,684
μ , eV	-5,223	-5,411	-5,503	-5,299	-5,028	-5,314
η , eV	11,733	11,477	9,948	10,741	11,912	11,994
D, Дебай	2,396	2,284	2,777	2,430	2,433	2,383

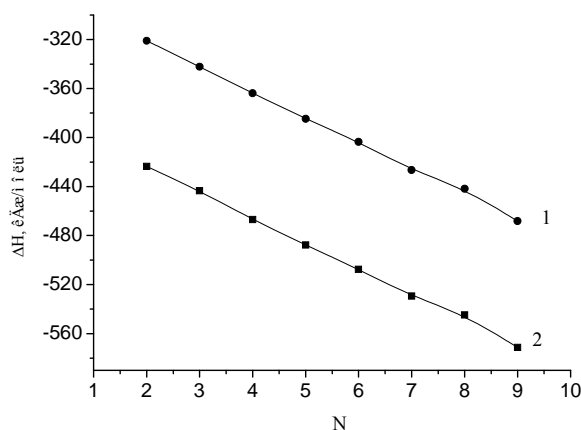


Рис. 1. Залежність теплот утворення аліфатичних кислот (1) та пероксикислот (2) від кількості атомів карбону (N) у молекулі. Метод розрахунку – RM1.

Fig. 1. The dependence of the heats of the formation of aliphatic acids (1) and peroxyacids (2) from the number of carbon atoms (N) in the molecule. Method of calculation – RM1.

Варто зазначити, що розраховані квантово-хімічними методами теплоти утворення пероксикислот задовільно відповідають числовим значенням $-\Delta H_f^\circ$, знайденим термохімічними методами для ПК, які містять 6–10 атомів карбону у молекулі. Коротюк В. Ф. [13] на основі термохімічних досліджень запропонував рівняння, які допомагають розрахувати теплоту утворення (ΔH_f°) аліфатичних пероксикислот залежно від кількості CH_2 -груп (m) у молекулі. У роботі [13] автор визначав теплоти згоряння аліфатичних пероксикислот, які містили 8–16 атомів

карбону в молекулі. На основі теплот згоряння розраховано теплоти утворення ПК. Для числових значень ентальпій утворення ПК у газовій фазі залежність від m має вигляд:

$$\Delta H_f^\circ (\text{газ}) = -345,9 - 20,6m, (\text{кДж/моль}) \quad (3)$$

Таблиця 3

Залежність теплот утворення аліфатичних пероксикислот (ΔH_f°) та дипольних моментів (D) від кількості атомів карбону (N) в молекулі, розраховані різними напівемпіричними методами

Table 3

The dependence of the heats of the formation of aliphatic peroxyacids (ΔH_f°) and dipole moments (D) upon the number of carbon atoms (N) in the molecule, calculated by different semiempirical methods

N	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$-\Delta H_f^\circ$ AM1	298,69	324,48	352,91	381,92	410,16	439,30	462,32	496,69	516,72
$-\Delta H_f^\circ$ PM3	325,72	344,51	369,16	389,78	414,45	435,17	454,76	480,60	498,71
$-\Delta H_f^\circ$ PM6	283,39	300,12	322,06	342,73	362,91	384,45	403,94	426,21	—
$-\Delta H_f^\circ$ PM7	307,06	325,51	347,05	368,08	389,06	410,85	430,58	453,58	471,66
$-\Delta H_f^\circ$, RM1	321,03	342,19	363,88	384,66	403,48	426,44	441,90	468,21	479,92
$-\Delta H_f^\circ$ MNDO	309,67	331,44	351,29	371,05	390,90	410,55	424,66	450,07	460,83
$-\Delta H_f^\circ$, експ	—	—	—	—	428,3	448,9	469,5	490,1	510,7
D , дебай	2,55	2,53	2,59	2,58	2,53	2,60	2,43	2,61	2,42
$D_{\text{експ}}$, дебай	—	—	—	—	—	—	—	2,37	2,27

Для величин ΔH_f° ПК у кристалічному стані залежність числових значень від m можна зобразити рівнянням:

$$\Delta H_f^\circ (\text{кр}) = -396,9 - 28,9m, (\text{кДж/моль}) \quad (4)$$

Віднявши від рівняння (1) рівняння (2), отримаємо залежність теплоти сублімації ($\Delta H_{\text{sb}}^\circ$) від кількості CH_2 -груп у молекулі ПК [13]:

$$\Delta H_{\text{sb}}^\circ = 51,0 + 8,3 m, (\text{кДж/моль}) \quad (5)$$

Розраховані для молекул ПК з 6–10 атомів карбону у молекулі, обчислені за формулою, яку запропонував В. Ф. Коротюк, наведено у табл. 3. Формулу (3) виведено на основі термодімічних дослідів, які проведені для пероксикислот з кількістю атомів карбону в молекулі 6–10. У літературі немає надійних даних з визначення величин теплоти утворення ПК, для яких дорівнює 1–5, а окремі результати, наявні у публікаціях, містять суттєві помилки та значно відрізняються одне від одного. Числові значення дипольних моментів молекул пероксинонанової ($N=9$) та пероксидеканової ($N=10$) кислот, знайдені експериментально, відповідають величинам, які розраховані теоретично. Числові значення величин ΔH_f° , розраховані різними квантово-хімічними методами для аліфатичних карбонових кислот з $N = 2-10$, наведено у табл. 4. Отримані результати засвідчують, що розраховані числові значення ΔH_f° добре збігаються з експериментальними даними. Експериментальні значення теплот утворення аліфатичних карбонових кислот знайдено у працях [11, 12]. Як і у випадку ПК, розраховані числові значення дипольних моментів для ряду карбонових кислот, добре відповідають величинам, знайденим експериментально [14]. Відповідність величин теплот утворення ПК та відповідних карбонових кислот, знайдених експериментально та розрахованих квантово-хімічними методами, дає змогу стверджувати, що обчислені значення ΔH_f° можна вважати об'єктивними і близькими до істинних значень. Розраховані числові

значення дипольних моментів також є близькими до експериментальних значень (табл. 3, 4), що також може бути аргументом на користь достовірності наших розрахунків.

Таблиця 4

Залежність теплот утворення аліфатичних кислот (ΔH_f°) та дипольних моментів (D) від кількості атомів карбону у молекулі (N)

Table 4

The dependence of the heats of the formation of aliphatic acids (ΔH_f°) and dipole moments (D) upon the number of atoms of carbon in the molecule (N)

N	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$-\Delta H_f^\circ$ AM1	431,24	456,69	485,55	514,09	542,79	571,35	594,53	628,86	–
$-\Delta H_f^\circ$, PM3	426,51	445,32	467,94	490,48	513,27	535,96	555,43	581,35	–
$-\Delta H_f^\circ$, PM6	423,67	440,22	452,31	482,85	503,80	524,65	544,28	566,48	–
$-\Delta H_f^\circ$, PM7	427,79	445,53	468,51	489,35	510,95	532,28	550,68	575,01	596,36
$-\Delta H_f^\circ$, RM1	423,51	443,44	466,93	487,69	508,62	529,48	544,71	571,26	591,15
$-\Delta H_f^\circ$, MNDO	422,62	445,06	461,61	481,36	501,08	520,84	538,16	560,36	580,13
$-\Delta H_f^\circ$, експ.	433,0	455,8	475,9	491	512	536,5	554,5	575,6	624,2
D, RM1	1,766	1,766	1,755	1,72	1,75	1,73	1,86	1,73	1,954
D _{експ.}	1,77	1,75	1,58	1,74	–	–	–	–	–

Як було зазначено, залежності ΔH_f° від кількості атомів карбону у молекулі N лінійні (рис. 1). Математична обробка даних, отриманих під час розрахунків різними квантово-хімічними методами та експериментальних результатів, запропонувала лінійні рівняння, які задовільно описують залежність теплот утворення аліфатичних карбонових кислот та пероксикислот (табл. 5) від кількості атомів карбону у молекулі (N).

У всіх випадках коефіцієнти кореляції запропонованих у таблиці 5 лінійних залежностей дорівнюють 0,999–0,998. Варто зазначити, що числові значення ΔH_f° , розраховані для мурашиної та пероксимурашиної кислот, не вкладаються в лінійну залежність (рис. 1). Однак розраховані значення теплоти утворення та знайдені термохімічно величини для метанової кислот ΔH_f° добре відповідають одне одному. Отже, теплота утворення метанової кислоти, розрахована різними методами, перебуває в межах $-332,65$ – $-377,18$ кДж/моль, а величина ΔH_f° , знайдена термохімічним методом, дорівнює $-379,2 \pm 0,6$ кДж/моль [11]. Результати квантово-хімічних розрахунків для метанової (мурашиної) та пероксиметанової (пероксимурашинової) кислот наведено в табл. 6, 7. Дипольний момент метанової кислоти, знайдений експериментально [14] у розчині діоксану, дорівнює 1,77–1,91 Дебай і не відповідає числовим значенням, які розраховані у цій праці. Цю розбіжність можна пояснити великою ймовірністю утворення водневих зв'язків між молекулами діоксану та мурашиної кислоти, що і буде впливати на величину дипольного моменту.

Таблиця 5

Лінійні рівняння, які описують залежність числових величин ΔH_f° від кількості атомів карбону у молекулі аліфатичних карбонових кислот та пероксикислот

Table 5

Linear equations that describe the dependence of the numerical values ΔH_f° on the number of carbon atoms in the aliphatic carboxylic acid and molecule of peroxyacid

Метод розрахунку	Лінійне рівняння Карбонові кислоти	Лінійне рівняння аліфатичні пероксикислоти
AM1	$\Delta H_f^\circ = -373,70 - 28,08 N$	$\Delta H_f^\circ = -241,11 - 28,13 N$
PM3	$\Delta H_f^\circ = -380,17 - 22,16 N$	$\Delta H_f^\circ = -280,11 - 22,12 N$
PM6	$\Delta H_f^\circ = -380,39 - 20,57 N$	$\Delta H_f^\circ = -240,19 - 20,55 N$
PM7	$\Delta H_f^\circ = -384,63 - 21,00 N$	$\Delta H_f^\circ = -263,51 - 20,99 N$
RM1	$\Delta H_f^\circ = -382,43 - 20,82 N$	$\Delta H_f^\circ = -280,35 - 20,66 N$
MNDO	$\Delta H_f^\circ = -384,85 - 19,37 N$	$\Delta H_f^\circ = -272,13 - 19,60 N$
Термохімічні дані	$\Delta H_f^\circ = -393,31 - 20,12 N$	$\Delta H_f^\circ = -345,9 - 20,9 N^*$

*Для пероксикислот з числом атомів карбону 6–13.

Таблиця 6

Фізико-хімічні параметри молекули метанової кислоти розраховані різними напівемпіричними методами

Table 6

Physico-chemical parameters of the molecule of formic acid, calculated by different semiempirical methods

Параметр	Метод розрахунку					
	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1	MNDO
ΔH_f° , кДж/моль	-376,52	-377,18	-332,65	-338,07	-352,45	-371,83
I_x , eV	11,503	11,294	11,321	11,220	11,308	11,484
S , Å ²	71,70	71,35	72,04	71,87	71,55	71,62
V , Å ³	52,83	52,54	53,02	52,83	52,65	52,68
$E_{\text{ВМО}}$, eV	-11,504	-11,295	-11,322	-11,220	-11,309	-11,484
$E_{\text{НВМО}}$, eV	1,009	1,061	0,203	0,647	1,035	1,016
μ , eV	-5,247	-5,117	-5,560	-5,287	-5,137	-5,233
η , eV	12,513	12,356	11,529	11,867	12,344	12,500
D, Дебай	4,025	3,936	4,168	4,112	3,927	3,917

Як і варто було очікувати, залежності площі (S) молекул ПК та КК від кількості атомів карбону в молекулах – лінійні. Різниця між площами молекул пероксикислоти та карбонової кислоти з однаковим числом N, обчислена різними методами, лежить у межах 11,03–11,97 Å². Це числове значення відповідає площі атома оксигену у молекулі ПК. Залежності об'ємів молекул ПК та КК від кількості атомів карбону у молекулах також лінійні. За різницею об'ємів ПК та КК визначено величини об'єму атомів оксигену, які перебувають у межах 11,01 – 11,87 Å³. Різниця між значеннями площі ПК, які містять N та N-1 атомів карбону у молекулі, дасть площу групи CH₂ у досліджуваних сполуках. Числове значення площі групи CH₂ залежно від методу розрахунку перебувають у межах 18,71–19,51 Å². Значення об'єму CH₂ групи дорівнює 21,25–22,04 Å³. Потенціал іонізації (I_x) усіх досліджуваних ПК – близькі і залежно від методів розрахунку перебувають у межах 11,220–

11,389 еВ. Числові значення I_x для карбонових кислот близькі до величин ПК і змінюються в межах 11,054–11,492 еВ.

Таблиця 7

Фізико-хімічні параметри молекули пероксиметанової кислоти розраховані різними напівемпіричними методами

Table 7

Physico-chemical parameters of the molecule of peroxyformic acid, calculated by different semiempirical methods

Параметр	Метод розрахунку					
	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1	MNDO
ΔH_f° , кДж/моль	-268,42	-298,73	-225,06	-249,90	-260,94	-251,98
I_x , еВ	11,469	12,018	10,577	10,911	11,334	11,513
S , Å ²	82,40	82,48	83,06	82,82	82,29	83,14
V , Å ³	64,08	64,33	64,75	64,50	63,94	64,55
$E_{\text{ВЗМО}}$, еВ	-11,469	-12,019	-10,577	-10,911	-11,334	-11,513
$E_{\text{НВМО}}$, еВ	0,399	0,221	-0,848	-0,280	0,414	0,440
μ , еВ	-5,535	-5,589	-5,713	-5,596	-5,460	-5,537
η , еВ	11,868	12,240	9,729	10,631	11,748	11,953
D , Дебай	1,769	1,951	1,784	1,601	1,710	1,232

На основі розрахованих числових значень ΔH_f° для пероксикислот та відповідних карбонових кислот можна за рівнянням Гесса обчислити теплові ефекти реакцій 1 та 2. Розрахунки теплового ефекту реакції розкладу пероксиоктанової кислоти наведено у табл. 8.

Таблиця 8

Теплові ефекти реакції розкладу пероксиоктанової кислот, розраховані різними напівемпіричними методами

Table 8

Thermal effects of the reaction of decomposition of peroxyoctoic acid, calculated by different semiempirical methods

Метод розрахунку	Теплота утворення молекул ΔH_f° , кДж/моль		Тепловий ефект реакції $\Delta H_{\text{рз}}$, кДж/моль
	Пероксиоктанова кислота	Октанова кислота	
AM1	-462,32	-594,52	-132,20
PM3	-454,76	-555,43	-100,67
PM6	-403,93	-544,27	-140,34
PM7	-430,58	-550,67	-120,09
RM1	-441,89	-544,71	-102,82
MNDO	-424,65	-538,16	-113,51
Термохімічні дані	-469,5	-554,5±1,3	-85,0

Теплота утворення октанової кислоти, розрахована теоретично, лежить у межах -594,52 – -538,16 кДж/моль, а експериментальне значення, знайдене термохімічними методами, становить -554,5±1,3 кДж/моль. Найменше числове значення ΔH_f° , розраховане методом MNDO, менше на 2% від термохімічно знайденої величини теплоти утворення. Найбільше значення ΔH_f° , розрахованої величини дає метод AM1. Числові значення теплот утворення, обчислені для проксиоктанової

кислоти, також не значно відрізняються від величини ΔH_f° , знайденої термодімічними методами (табл. 8). Розраховані числові значення теплового ефекту реакції 1 свідчать про те, що процес розкладу ПК – екзотермічний. Залежно від методу квантово-хімічного розрахунку величин теплового ефекту реакції розкладу пероксиоктанової кислоти лежать у межах $-102,82 - -132,20$ кДж/моль, а розрахунок цієї величини за термодімічними даними становить $-85,0$ кДж/моль. Найближчі значення теплового ефекту для реакції розкладу до величин, розрахованих на основі термодімічних даних, дають розрахунки проведені методами РМ3 та РМ1. Подібні розрахунки для інших пероксикислот засвідчують, що довжина вуглеводневого радикалу пероксикислоти практично не впливає на тепловий ефект реакції розкладу. Цей висновок узгоджується з результатами обчислень, наведених на рис. 1 та табл. 5. Залежності теплот утворення для ПК та відповідних їм кислот паралельні, що свідчить про те, що різниця між відповідними величинами ΔH_f° карбонових кислот та ПК – однакова.

Для розрахунку теплового ефекту реакції гідролізу пероксикислот за рівнянням 2. Ми обчислили числові значення ΔH_f° для пероксиду водню та води різними напівемпіричними методами (табл. 9). Теплота утворення води, розрахована теоретично, лежить у межах від $-223,56$ до -255 кДж/моль, значення, обчислене методом РМ7, добре збігається з даними, отриманими термодімічними методами, яке кількісно дорівнює $-241,84$ кДж/моль [15].

Таблиця 9

Теплові ефекти реакції гідролізу пероксиоктанової кислоти, розраховані різними напівемпіричними методами

Table 9

Thermal effects of the reaction of hydrolysis of peroxyoctanoic acid, calculated by different semiempirical methods

Метод розрахунку	Теплота утворення молекул ΔH_f° , кДж/моль				Тепловий ефект реакції ΔH_{xp} , кДж/моль
	Пероксиоктанова кислота	Вода	Октанова кислота	Пероксид водню	
AM1	-462,32	-247,90	-594,52	-118,59	-2,89
PM3	-454,76	-223,56	-555,43	-140,28	-17,39
PM6	-403,93	-227,21	-544,27	-65,78	21,09
PM7	-430,58	-241,83	-550,67	-95,10	26,64
RM1	-441,89	-242,06	-544,71	-113,45	25,79
MNDO	-424,65	-255,00	-538,16	-131,24	10,25
Термодімічні дані	-469,57	-241,84	-554,5±1,3	-136,11	41,31

Розраховані значення теплот утворення пероксиду водню змінюється в широких межах від $-65,78$ до $-140,28$ кДж/моль, тоді як значення ΔH_f° визначене термодімічними методами, дорівнює $-136,11$ кДж/моль [16].

Теплові ефекти реакції гідролізу пероксикислоти до відповідної карбонової кислоти та пероксиду водню, розраховані різними методами, для пероксиоктанової кислоти наведено в табл. 9.

Отримані розрахунки для різних напівемпіричних методів засвідчують, що тепловий ефект реакції гідролізу перебуває в межах $-2,89$ до $26,64$ кДж/моль, тобто метод AM1 та PM3 свідчить про те, що процес проходить з невеликим виділенням

тепла, тоді як відповідно до результатів для методів PM6, PM7, RM1 та MNDO реакція ендотермічна. Розрахунок теплоти реакції гідролізу на основі термохімічних даних також свідчить про ендотермічну реакцію. Однак на основі з числового значення ΔH_f для даних, одержаних термохімічно, квантово-хімічні розрахунки відрізняються від експериментальних результатів. Найближчі до термохімічних даних є результати, одержані методами PM6, PM7 та RM1.

Отже, на основі квантово-хімічних розрахунків можна з високим ступенем достовірності прогнозувати багато фізико-хімічних параметрів – теплот утворення реагуючих молекул, дипольних моментів, потенціалів іонізації, площу й об'єм молекул, отримувати числові значення теплот хімічних реакцій. Використовуючи енергії вищої зайнятої та нижчої вакантної орбіталей, жорсткість молекул та електронний хімічний потенціал, можна прогнозувати реакційну здатність досліджуваних молекул.

ЛІТЕРАТУРА

1. Толстикова Г. А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976. 200 с.
2. Хейнс А. Методы окисления органических соединений. М.: Мир, 1988. 400 с.
3. Прилежаева Е. И. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука, 1974. 331 с.
4. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. 448 с.
5. Соловьев М. Е., Соловьев М. М. Компьютерная химия. М.: Солон. Пресс, 2005. 536 с.
6. Кларк Т. К. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 383 с.
7. Stewart J. J. Program Package MOPAC2016 (<http://www.openmopac.net>).
8. Senda N. Program Package Winmostar (<http://winmostar.com>).
9. Parr R. G., Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University. New York, 1989. 452 p.
10. Jasinski R., Baranski A. Reactivity of (E)-2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes in carbo and hetero Diels – Alder reactions with cyclopentadiene: A DFT study // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2010. 949. P. 8–13.
11. Lebedeva N. D. Heats of combustion of monocarboxylic acids Russ. J. Phys. Chem. 1964. V. 38. P. 1435–1437.
12. Ван-Чин-Сян Ю. Я. та ін. Термодинамічні властивості кисневмісних органічних сполук. Довідник. Вид-во НУ Львівська Політехніка, 2012. 141 с.
13. Коротюк В. Ф. Термохимические свойства органических дипероксидов и их полупродуктов: дисс. канд. хим. наук. Львов, 1983. 143 с.
14. Осипов О. А., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1965. 263 с.
15. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Раваделя. М.: Химия, 1965. С. 14.
16. Chase M. W. Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Fourth Edition. J. Phys. Chem. Ref. Monograph 9. 1998. P. 1951.

SUMMARY

Volodymyr DUTKA, Natalia TKACHUK, Jaroslav KOVALSKYI, Natalia OSHCHAPOVSKA

MOLECULAR MODELLING OF THE REACTIONS INVOLVING ALIPHATIC PEROXY ACIDS

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vdutka@ukr.net*

Quantum chemical calculations were conducted for a number of aliphatic peroxy acids and corresponding carboxylic acids. Heat of formation (ΔH_f°) of the investigated compounds, calculated by various semiempirical methods, are compared satisfactorily with thermo-chemical data. We observe linear dependence between ΔH_f° and the number of carbon atoms in the peroxy acids molecule (N) and in molecule of carboxylic acids. Offered linear equation linking the value ΔH_f° with the number of carbon atoms in the molecule. Suggested equations allow defining the heat of formation for those peroxy acids and carboxylic acids that do not have thermo-chemical data. We further calculate thermal effects of the decomposition reaction and hydrolysis reactions for aliphatic peroxy acids.

Keywords: peroxy acids, hydrolysis, decomposition, carboxylic acids, thermal effects, quantum-chemical calculations.

Стаття надійшла 15.06.2017.
Після доопрацювання 10.08.2017.
Прийнята до друку 20.08.2017.