

УДК 544.41+544.146.5+54-39

МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ХІНОЛІНУ ТА 8-ОКСИХІНОЛІНУ ПЕРОКСИДЕКАНОВОЮ КИСЛОТОЮ

В. Дутка, М. Мацюк, Г. Заставська, Н. Мацюк, Я. Ковальський¹

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

*¹Національний університет “Львівська Політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна*

Квантово-хімічними методами розраховано теплоти утворення, потенціали іонізації, дипольні моменти, енергії вищої зайнятої та нижчої вакантної орбіталей хіноліну, 8-оксихіноліну та їхніх N-оксидів. Розраховані теоретично теплоти утворення добре збігаються з відповідними значеннями, що знайдені термохімічними методами. За числовими значеннями теплот утворення реагентів розраховано теплоти реакції окиснювальних процесів. Знайдено оптимальну геометричну будову та електронні властивості досліджуваних гетероциклічних сполук та їхніх N-оксидів. Конформаційний аналіз засвідчує, що 8-оксихінолін та його N-оксид утворюють внутрішньомолекулярні водневі зв'язки.

Ключові слова: хінолін, 8-оксихінолін, N-оксиди, теплоти утворення, квантово-хімічні обчислення, конформаційний аналіз.

Квантово-хімічні розрахунки можуть дати цінну інформацію про оптимальну геометричну будову молекул речовин, теплоти утворення, потенціал іонізації, дипольні моменти та інші важливі характеристики [1, 2]. На підставі таких розрахунків можна отримувати багато фізико-хімічних параметрів та прогнозувати реакційну здатність досліджуваних молекул.

Ми виконали квантово-хімічні розрахунки молекул хіноліну, 8-оксихіноліну та їхніх N-оксидів, пероксикислот і відповідних карбонових кислот. Для розрахунку оптимальної геометричної будови й енергетичних параметрів молекул використовували напівемпіричні методи з пакета програм MORAC-2012 і графічний інтерфейс Winmostar [3, 4].

Оптимальна будова молекул хіноліну, N-оксиду хіноліну і молекул 8-оксихіноліну та його N-оксиду показана на рис. 1.

Як і треба було очікувати, досліджувані молекули – плоскі. Усі атоми цих молекул лежать в одній площині, а плоскі кути у всіх молекулах близькі до 120°. Між'ядерні віддалі C–C в досліджуваних молекулах – близькі і є в межах 1,387–1,433 Å.

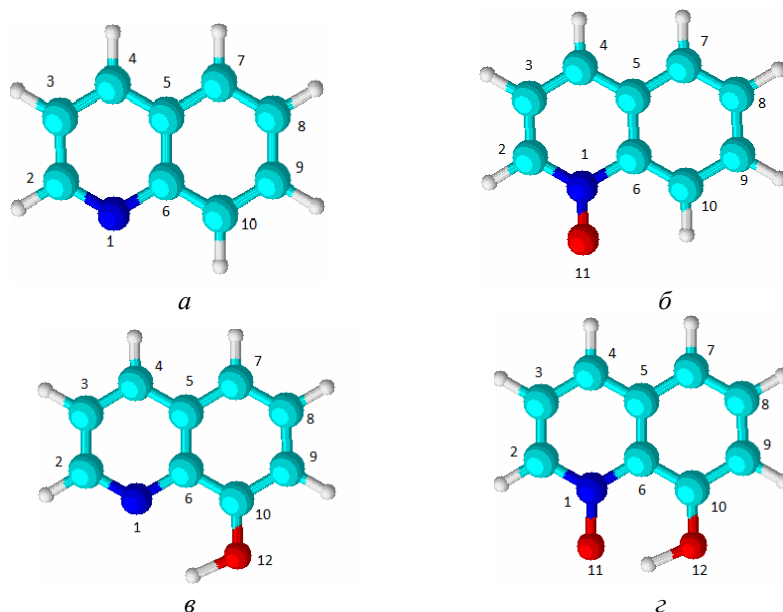


Рис. 1. Оптимальні геометричні структури хіноліну (а) і продукту його окиснення, N-оксиду хіноліну (б), 8-оксихіноліну (в) і продукту його окиснення, N-оксиду 8-оксихіноліну (г).

Теплоти утворення (ΔH_f^0) хіноліну, дипольні моменти (D), енергія вищої зайнятої ($E_{ВЗМО}$) та нижчої вакантної молекулярних орбіталей ($E_{НВМО}$), площі (S) та об'єм (V) молекул, розраховані різними напівемпіричними методами, наведені в табл. 1. За енергією ВЗМО та НВМО розраховували електронний хімічний потенціал (μ) молекул і жорсткість молекули (η) за формулами $\mu = (E_{ВЗМО} + E_{НВМО})/2$ та $\eta = (E_{НВМО} - E_{ВЗМО})$ [5, 6]. Ці параметри дають змогу оцінити електрофільні та нуклеофільні властивості досліджуваних молекул.

Таблиця 1

Фізико-хімічні параметри молекули хіноліну, розраховані різними напівемпіричними методами

Параметр	Метод				
	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1
Теплота утворення, кДж/моль	213,41	196,00	212,01	207,92	191,02
Дипольний момент, Дебай	1,85	1,83	2,26	2,31	2,04
Енергія ВЗМО, еВ	-9,37	-9,37	-9,40	-9,44	-9,16
Енергія НВМО, еВ	-0,27	-0,51	-0,67	-0,83	-0,20
μ , еВ	-4,82	-4,94	-5,04	-5,14	-4,68
η , еВ	9,10	8,86	8,73	8,61	8,95
Площа молекули, Å^2	162,58	162,17	163,57	162,83	162,46
Об'єм молекули, Å^3	160,08	159,57	161,56	160,64	159,87
Потенціал іонізації, еВ	9,32	9,35	9,37	9,44	9,11

Наголосимо, що числове значення дипольного моменту для хіноліну, знайдене експериментальним способом, становить 2,15–2,25 Дебай [7] і близьке до теоретично розрахованих значень, які є в межах 1,83–2,31 Дебай.

Числове значення ΔH_f для хіноліну, знайдене термохімічними методами, становить 200,52 кДж/моль і близьке до значень, отриманих у ході квантово-хімічних розрахунків, які є в межах від 191,02 до 213,41 кДж/моль. Відповідність між експериментальними і теоретично розрахованими значеннями фізико-хімічних параметрів свідчить про коректність цих напівемпіричних методів. Об'єм та площа молекул хіноліну, знайдені різними методами, практично однакові.

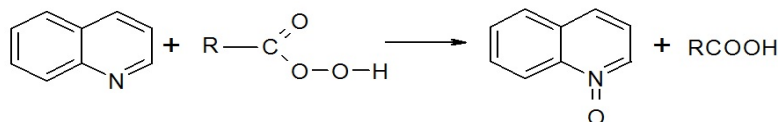
Фізико-хімічні параметри, розраховані різними напівемпіричними методами для N-оксиду хіноліну, наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-хімічні параметри розрахунку молекули N-оксиду хіноліну різними квантово-хімічними методами

Параметр	Метод				
	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1
Теплота утворення, кДж/моль	248,24	185,14	170,66	172,94	182,55
Дипольний момент, Дебай	3,72	3,53	3,76	3,39	3,63
Енергія ВЗМО, еВ	-8,57	-8,75	-8,86	-8,76	-8,47
Енергія НВМО, еВ	-0,79	-0,83	-0,96	-0,97	-0,57
μ , еВ	-4,68	-4,79	-4,91	-4,86	-4,52
η , еВ	7,78	7,92	7,90	7,79	7,90
Площа молекули, Å^2	171,13	170,94	171,45	170,76	170,10
Об'єм молекули, Å^3	170,78	170,68	171,53	170,63	169,81
Потенціал іонізації, еВ	8,57	8,75	8,86	8,76	8,47

Для N-оксиду хіноліну значення I_x , розраховане теоретично, є в межах 8,47–8,86 еВ і добре збігається з даними, які отримано експериментально, числове значення якого $-8,00 \pm 0,05$ еВ. Дипольний момент N-оксиду хіноліну, знайдений експериментально, $-4,0$ Дебай [7], тоді як у ході розрахунків числове значення $D = 3,39-3,76$ Дебай, тобто розраховані параметри відповідають значенням, одержаним експериментально. У літературі нема даних про теплоти утворення N-оксиду хіноліну, однак можна вважати, що вони будуть близькими до теоретично розрахованих. Об'єм та площа молекул близькі й на 9 Å^2 та на 10 Å^3 більші, ніж відповідні значення для вихідної молекули хіноліну. Теплоти утворення пероксидеканової кислоти (ПДК) та деканової кислоти (ДК), обчислені різними методами, дали змогу розрахувати теплоти реакції окиснення хіноліну ПДК (табл. 3). Зазначимо, що числові значення ΔH_f для ПДК та деканової кислоти добре збігаються з термохімічними даними (див. табл. 3). Як відомо, реакція окиснення хіноліну відбувається згідно зі схемою



Таблиця 3

Теплові ефекти реакції окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою, розраховані різними напівемпіричними методами

Метод розрахунку	Теплота утворення молекул ΔH_f , кДж/моль				Тепловий ефект реакції ΔH_{exp} , кДж/моль
	хінолін	пероксидеканова кислота	деканова кислота	хінолін-N-оксид	
AM1	213,41	-525,39	-657,40	248,24	-97,18
PM3	196,00	-506,45	-604,20	185,14	-108,61
PM6	212,01	-447,17	-587,40	170,66	-181,58
PM7	207,92	-474,93	-587,40	172,94	-138,47
RM1	191,02	-489,10	-592,20	182,55	-111,57
Термохімічні дані	200,52	-509,40±2,20	-680,50	–	

На підставі теплот утворення вихідних речовин і продуктів реакції за законом Гесса розраховані теплоти процесу окиснення, числові значення яких наведені в табл. 3. Обчислені на основі квантово-хімічних розрахунків теплоти окиснення хіноліну ПДК змінюються в широких межах – від $-97,18$ до $-181,58$ кДж/моль.

Квантово-хімічні розрахунки різними напівемпіричними методами для молекули 8-оксихіноліну наведено в табл. 4.

Теплоти утворення ΔH_f^0 8-оксихіноліну, розраховані теоретично, є в межах $-6,71$ – $28,64$ кДж/моль і тільки значення, обчислене методом AM1, добре збігається з даними, що отримані термохімічними методами $\Delta H_{gas}^0 = 27,6 \pm 2,6$ кДж/моль. Значення ΔH_f^0 , розраховане методами PM3 та RM1, суттєво відрізняється від термохімічних даних. Дипольний момент 8-оксихіноліну, знайдений експериментально, дорівнює $2,70$ – $2,51$ Дебай [7], тоді як у ході розрахунків отримано числове значення $D = 2,21$ – $2,69$ Дебай, тобто розрахований параметр добре збігається зі знайденим експериментально, а це може свідчити, що результати обчислень дають об'єктивні надійні результати.

Таблиця 4

Фізико-хімічні параметри молекули 8-оксихіноліну, розраховані різними напівемпіричними методами

Параметр	Метод				
	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1
Теплота утворення, кДж/моль	28,64	6,60	18,71	11,40	-6,71
Дипольний момент, Дебай	2,45	2,22	8,90	2,69	2,60
Енергія ВЗМО, еВ	-8,74	-8,79	-8,90	-8,90	-8,63
Енергія НВМО, еВ	-0,53	-0,69	-0,86	-0,86	-0,35
μ , еВ	-4,63	-4,74	-4,88	-4,88	-4,49
η , еВ	8,21	8,11	8,04	8,04	8,28
Площа молекули, Å^2	171,02	170,50	171,07	171,07	170,25
Об'єм молекули, Å^3	170,41	169,68	170,33	170,33	169,35
Потенціал іонізації, еВ	8,74	8,79	8,90	8,90	8,63

Результати кантово-хімічного розрахунку молекули N-оксиду 8-оксихіноліну наведені в табл. 5.

Таблиця 5

Параметри розрахунку молекули N-оксид-8-оксихіноліну різними квантово-хімічними методами

Параметр	Метод				
	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1
Теплота утворення, кДж/моль	57,15	-16,43	-39,20	-35,98	-19,83
Дипольний момент, Дебай	3,91	3,59	3,87	3,67	4,05
Енергія ВЗМО, еВ	-8,57	-8,73	-8,87	-8,81	-8,53
Енергія НВМО, еВ	-0,90	-0,92	-1,10	-1,07	-0,73
μ , еВ	-4,73	-4,83	-4,98	-4,94	-4,63
η , еВ	7,66	7,80	7,77	7,74	7,8
Площа молекули, Å ²	177,85	177,37	177,57	176,76	176,31
Об'єм молекули, Å ³	179,48	178,98	179,53	178,27	177,92
Потенціал іонізації, еВ	8,57	8,73	8,87	8,81	8,53

Як і у випадку хіноліну, маючи теплоти утворення продуктів реакції та вихідних речовин, за законом Гесса можна обчислити теплові ефекти реакції.

Можна вважати, що механізм окиснення 8-оксихіноліну ПДК буде близьким до процесу окиснення хіноліну. Числові значення теплот утворення досліджуваних речовин та розраховані теплоти окиснення 8-оксихіноліну наведені в табл. 6.

Теплові ефекти реакції ΔH^0 окиснення 8-оксихіноліну пероксидекановою кислотою обчислені на підставі квантово-хімічних розрахунків, є в межах від -103,5 до -198,14 кДж/моль і близькі до числових значень для реакції окиснення хіноліну ПДК.

Таблиця 6

Теплові ефекти реакції окиснення 8-оксихіноліну пероксидекановою кислотою, розраховані різними напівемпіричними методами

Метод розрахунку	Теплота утворення молекул ΔH_f , кДж/моль				Тепловий ефект реакції, ΔH_{exp} кДж/моль
	8-окси-хінолін	перокси-деканова кислота	деканова кислота	N-оксид 8-окси-хіноліну	
AM1	24,64	-525,39	-657,40	57,15	-103,5
PM3	6,60	-506,45	-604,20	-16,43	-120,78
PM6	18,71	-447,17	-587,40	-39,20	-198,14
PM7	11,4	-474,93	-587,40	-35,98	-150,92
RM1	-6,71	-489,10	-592,20	-19,83	-116,22
Термохімічні дані	27,6	-509,40±2,20	-680,50	-	-

Важливою характеристикою для досліджуваних молекул є частинний заряд на атомах хіноліну 8-оксихіноліну та їхніх N-оксидів. Розрахунок надлишкових зарядів на атомах наведено в табл. 7. Як і треба було очікувати, надлишкові заряди на атомах азоту у вихідних ароматичних сполуках – значні й становлять від $-0,1206$ до $-0,1480$. Для відповідних N-оксидів надлишковий заряд на атомах N суттєво зменшується і становить $0,3593$ та $0,3820$. Надлишкові заряди на атомах карбону різні і свідчать про те, що молекули мають як електрофільні, так і нуклеофільні центри. Утворення N-оксидів у випадку окиснення хіноліну та 8-оксихіноліну приводить до зміни надлишкових зарядів на атомах карбону ароматичного ядра. Наприклад, на атомі карбону № 2 надлишковий заряд дещо зростає на оксидах порівняно з вихідними молекулами, тоді як на атомі № 3 простежується його зменшення. Ці зміни свідчать про зміну реакційної здатності N-оксидів порівняно з вихідними молекулами хіноліну та 8-оксихіноліну.

Таблиця 7

Надлишкові заряди на атомах молекул хіноліну, 8-оксихіноліну,
N-оксиду хіноліну та N-оксиду 8-оксихіноліну
(номери натовів відповідають номерам на рис. 1)

№	атом	Хінолін	N-Оксид хіноліну	8-Окси-хінолін	N-Оксид 8-оксихіноліну
1	N	-0,120471	0,359269	-0,147992	0,352207
2	C	-0,066243	-0,214635	-0,053110	-0,194501
3	C	-0,174617	-0,088441	-0,176906	-0,093652
4	C	-0,090593	-0,157523	-0,083411	-0,147417
5	C	-0,075018	-0,002720	-0,046841	0,021890
6	C	-0,005758	-0,087252	-0,063087	-0,143296
7	C	-0,114068	-0,130996	-0,153696	-0,175231
8	C	-0,125236	-0,102256	-0,087117	-0,061997
9	C	-0,125979	-0,137096	-0,171646	-0,188990
10	C	-0,098059	-0,078988	0,116145	0,156498
11	O	-	-0,436013	-	-0,476375
12	O	-	-	-0,250263	-0,257086

Атом гідрогену OH групи в молекулі 8-оксихіноліну має “кислий” характер і має заряд $+0,2502$. “Кислий” характер цього гідрогену зменшується для молекули N-оксиду 8-оксихіноліну і становить $+0,2187$.

Конформаційний аналіз молекул 8-оксихіноліну та N-оксиду 8-оксихіноліну засвідчує, що гідроген OH-групи утворює водневі зв'язки. Обертання атома гідрогену навколо осі O–C приводить до зміни енергії молекули. Зміна потенціальної енергії молекули 8-оксихіноліну відображена на рис. 2. Потенціальна енергія молекули в разі положення OH-групи, максимально віддаленої від атома азоту, становить $43,0$ кДж/моль.

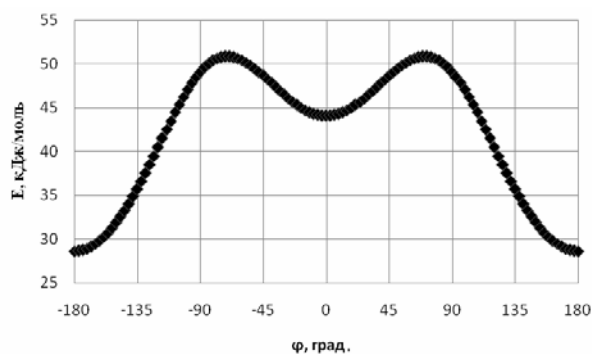


Рис. 2. Зміна потенціальної енергії молекули 8-оксихіноліну в разі обертання гідрогену ОН-групи.

Відхилення від цього положення на $\pm 67^\circ$ приводить до зростання енергії, далі за положення ОН-групи біля атома азоту потенціальна енергія зменшується до значення 28,0 кДж/моль. Різниця між енергією молекули визначена при 0° та 180° , дасть енергію водневого зв'язку, яка в нашому випадку дорівнює 15,0 кДж/моль. Віддаль між атомами водню ОН-групи та азоту становить 2,4 Å. Результати конформаційного аналізу, проведеного для N-оксиду 8-оксихіноліну, показані на рис. 3. Як і у випадку 8-оксихіноліну, зміна потенціальної енергії молекули під час обертання ОН-групи – подібна. Однак енергія молекули змінюється в ширших межах. Різниця між максимальним і мінімальним значеннями енергій становить 28 кДж/моль і засвідчує, що внутрішньомолекулярний водневий зв'язок в N-оксиді 8-оксихіноліну значно міцніший. Віддаль між атомом водню ОН-групи та киснем, зв'язаним з азотом, – 1,9 Å.

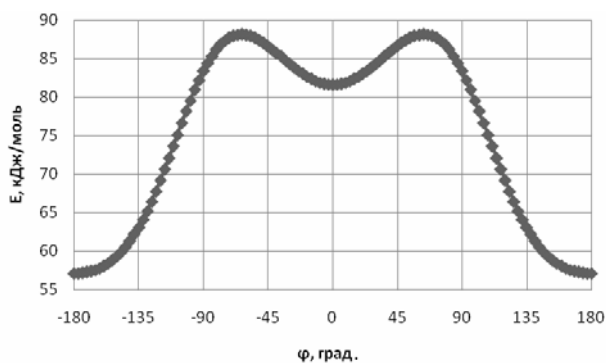


Рис. 3. Зміна потенціальної енергії молекули N-оксиду 8-оксихіноліну в разі обертання атома гідрогену ОН-групи.

Отже, використовуючи квантово-хімічні розрахунки можна прогнозувати оптимальну геометричну будову молекул досліджуваних речовин, розраховувати теплоти реакції окиснення та визначити характеристики реакційної здатності молекул.

1. Соловьев М. Е., Соловьев М. М. Компьютерная химия. М.: Солон. Пресс, 2005.
2. Кларк Т. К. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
3. Stewart J. J. Program Package MOPAC2009 (<http://www.openmopac.net>).
4. Senda N. Program Package Winmostar (<http://winmostar.com>).
5. Parr R.G., Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University, 1989.
6. 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 // J. Molecular Structure: THEOCHEM. 2010. Vol. 949. P. 8–13.
7. Осипов О. А., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1965.

MOLECULAR MODELING OF THE QUINOLINE AND OXYQUINOLINE REACTION OF OXIDATION BY PEROXYACIDS

V. Dutka, M. Matsyuk, G. Zastavska N. Matsyuk, Y. Kovalskyi¹

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

¹*Lviv Polytechnic National University,
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine*

The heat of formation, potential of ionization, dipole moments, energy higher and lower classes vacant orbitals of the quinoline, 8-oxyquinoline and their N-oxides was calculated using quantum-chemical methods.

An important characteristic of oxidative process is the heat of reaction ΔH_{ex} . To find ΔH_{ex} performed quantum-chemical calculations of optimum geometrical structure and the heats of formation ΔH_f starting materials and products of reaction and comparing the received results with thermochemical data.

Theoretically calculated heat of formation well coincide with the corresponding values found thermochemical methods. With the numerical values of the heats of formation of reaction reagents designed oxidative processes. An optimal geometric structure and electronic properties investigated heterocyclic compounds and their N-oxides was found. Molecules of quinoline, hydroxyquinoline and their N-oxides – flat, and the data of quantum-chemical calculations show that the oxidation of organic compounds does not lead to deformation of the phenyl nucleus. Angles in atoms of the compounds are close to 120°. Quantum chemical calculations confirm arrangements allow passage studied processes. Conformational analysis indicates that 8-oxyquinoline and its N-oxide form intramolecular hydrogen bonds.

Key words: quinoline, 8-oxyquinoline, N-oxides, heat of formation, quantum-chemical calculations, conformational analysis.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016