

УДК 544.41+544.146.5+54-39

МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ІЗОХІНОЛІНУ ТА ХІНАЛЬДИНУ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ

**В. Дутка¹, М. Мацюк¹, Г. Галечко¹, Н. Мацюк,
Н. Ткачук¹, Я. Ковальський²,**

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vdutka@ukr.net;

²Національний університет "Львівська Політехніка"
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Квантово-хімічними методами обчислено теплоти утворення ізохіноліну, хінальдину, їхніх N-оксидів, деяких аліфатичних пероксикислот та карбонових кислот. Визначено оптимальну геометричну будову та електронні властивості досліджуваних молекул. Розраховані теплоти утворення досліджуваних сполук відповідають величинам, знайденим термохімічними методами. Обчислено теплоти реакцій окиснення ароматичних гетероциклічних сполук ізохіноліну та хінальдину пероксикислотами.

Ключові слова: ізохінолін, хінальдин, N-оксиди, пероксикислоти, окиснення, теплоти утворення, квантово-хімічні обчислення.

Квантово-хімічні обчислення дають цінну інформацію про оптимальну геометричну будову молекул речовин, теплоти утворення (ΔH_f^0), потенціал іонізації (I_x), дипольні моменти (D) та інші характеристики [1, 2]. Електронні властивості молекул можуть вказати напрям нуклеофільної, електрофільної чи радикальної атаки та передбачати можливий механізм та основні продукти реакції. Хінолін та його похідні є одними з найагресивніших забруднювачів навколишнього середовища, тому пошук шляхів нейтралізації цих сполук є актуальним завданням. Одним із методів, який допомагає зменшити негативний вплив цих сполук на довкілля, є окиснення. Оскільки робіт з окиснення хіноліну та його похідних практично немає, то розрахунок деяких параметрів квантово-хімічними методами є актуальним завданням.

У цій праці наведено результати квантово-хімічних обчислень молекул ізохіноліну (ІХН), хінальдину (ХНД) та їхніх N-оксидів, а також квантово-хімічні обчислення для пероксикислот та їхніх аналогів – карбонових кислот. На основі проведених обчислень знайдено теплоти окиснювальних реакцій. Усі розрахунки проводили для газової фази, а також напівемпіричними методами з пакета програм МОРАК-2016 [3] та використовували графічний інтерфейс Winmostar [4]. Для вибору напівемпіричного методу, який би найбільше відповідав експериментальним результатам, розрахунки проводили методами AM1, PM3, PM6, PM7 та RM1.

Оптимальну геометричну будову ізохіноліну, хінальдину та їхніх N-оксидів наведено на рис. 1.

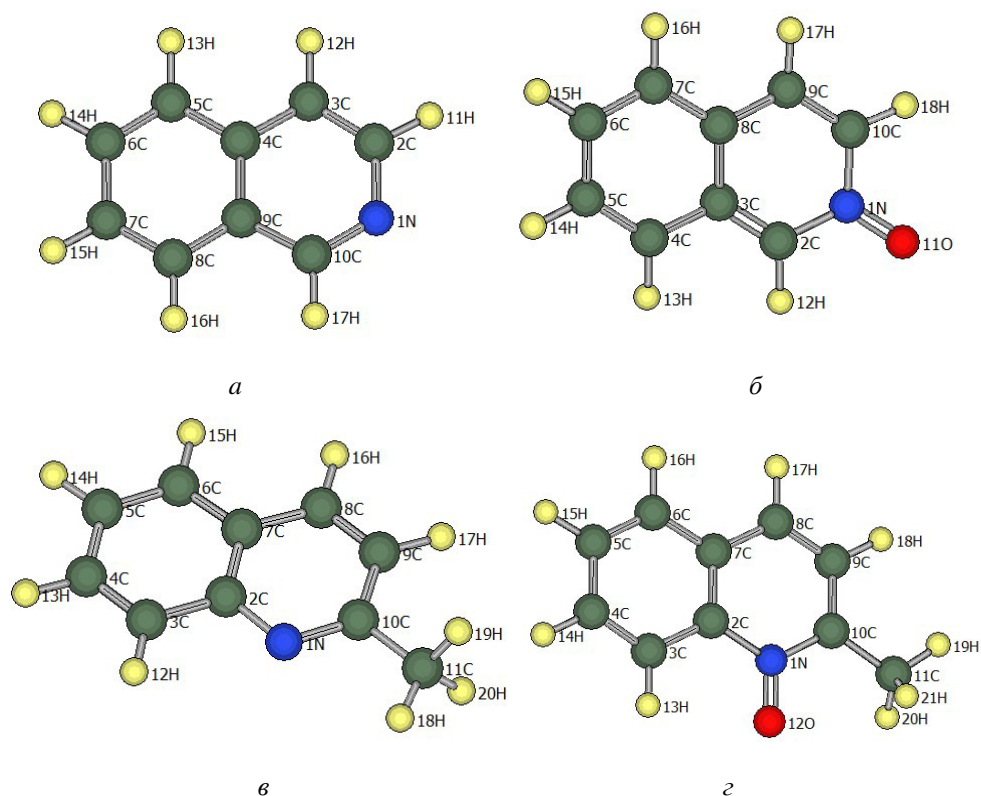


Рис. 1. Оптимальна геометрична будова ізохіноліну (а) та N-оксиду ізохіноліну (б), хінальдину (в) та N-оксиду хінальдину (г)

Молекули ІХН, ХНД та їхніх N-оксидів – плоскі, оскільки всі атоми лежать в одній площині. Плоскі кути здебільшого близькі і становлять $120^{\circ} \pm 2^{\circ}$. Між'ядерні віддалі між атомами С–С в досліджуваних молекул близькі і перебувають в межах 1,388–1,433 Å. Віддалі між атомами С–N дещо менші і становлять 1,2224–1,2247 Å. Важливою характеристикою для вивчених молекул є парціальний заряд на атомах вихідних молекул та продуктів їхнього окиснення. Числові значення отриманих величин наведено в табл. 1. Керуючись отриманими величинами, в молекулах досліджуваних гетероциклічних ароматичних сполук є як нуклеофільні, так й електрофільні центри. Варто зазначити, що парціальний заряд на атомах нітрогену в молекулах ІХН та ХНД практично однакові й становлять $-0,1265$ і $-0,1233$, відповідно. У відповідних N-оксидах парціальний заряд на атомі нітрогену стає позитивним, причому для ізохіноліну його значення становить $0,2148$, тоді як для хінальдину числове значення парціального заряду на атомі нітрогену значно вище й дорівнює $0,3488$ (табл. 1).

Таблиця 1

Парціальні заряди на атомах за Маллікеном для досліджуваних сполук
(номери атомів відповідають позначенням на рис. 1)

Номер атома	ізохінолін	N-оксид ізохіноліну	Номер атома	хінальдин	N-оксид хінальдину
1N	-0,2602	0,12676	1N	-0,2699	0,2209
2C	0,00369	-0,0818	2C	0,0823	-0,0333
3C	-0,1614	-0,0068	3C	-0,0854	-0,0514
4C	0,0238	-0,1055	4C	-0,0977	-0,1238
5C	-0,1136	-0,0872	5C	-0,1073	-0,0695
6C	-0,0812	-0,1039	6C	-0,0837	-0,1219
7C	-0,1122	-0,0865	7C	-0,0882	0,0221
8C	-0,0725	-0,0413	8C	-0,0387	-0,1501
9C	-0,0995	-0,0894	9C	-0,1871	-0,0556
10C	0,0445	-0,0823	10C	0,1099	-0,0862
11O	-	-0,3329	11C	-0,1612	-0,1263
			12O	-	-0,3955

Аналіз структури хінальдину та його N-оксиду свідчить про можливість взаємодії атомів гідрогену метильної та атомом азоту чи кисню в молекулах ХНД чи його N-оксиду. Результати конформаційного аналізу наведено на рис. 2, 3.

Отримані залежності зі зміни енергії за обертання CH_3 групи свідчать про утворення слабких зв'язків між атомом нітрогену та одним із трьох атомів метильної групи. Різниця між максимальними та мінімальними значеннями енергії дає енергію зв'язку, яка становить 2,36 кДж/моль.

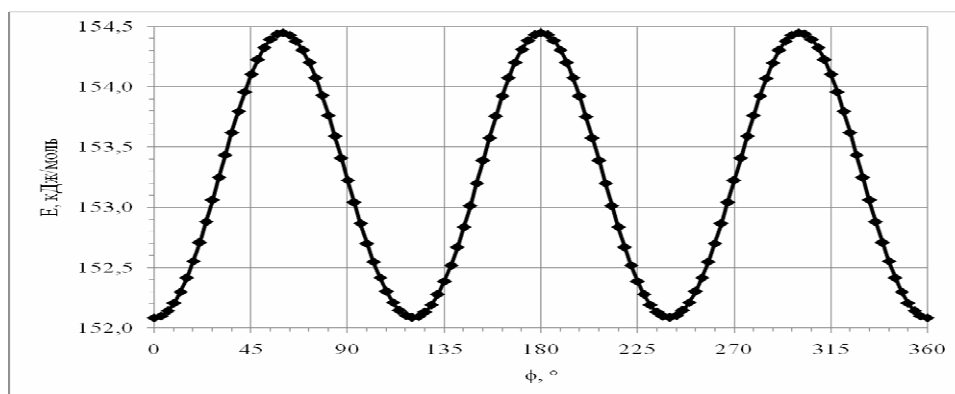


Рис. 2. Зміна енергії молекули хінальдину за обертання метильної групи навколо осі C-C

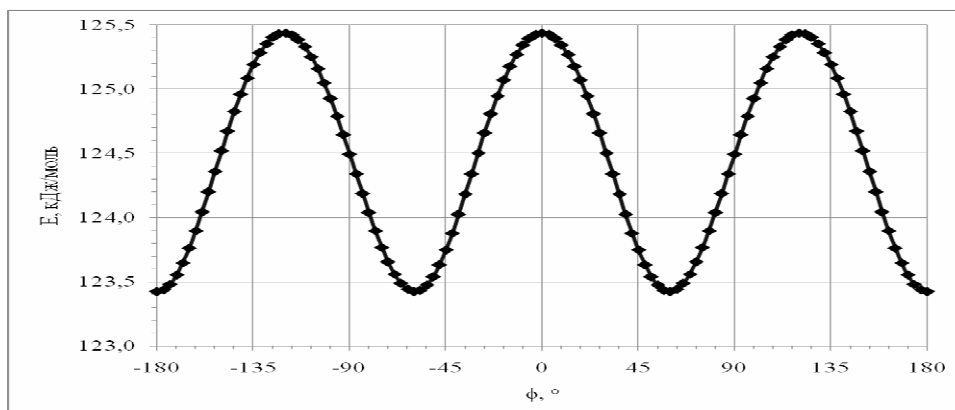


Рис. 3. Зміна енергії молекули N-оксиду хінальдину за обертання метильної групи навколо осі C–C

Подібна залежність простежується і для N-оксиду ХНД, однак у цьому випадку слабкий зв'язок утворюються між атомом оксигену та одним із трьох атомів гідрогену метильної групи. Енергія цього зв'язку нижча і становить усього 2,02 кДж/моль. Числові значення енергії зв'язку в молекулах хінальдину та його N-оксиду значно менші від розрахованих за тих же умов відповідних величин для водневого зв'язку в молекулах 8-оксихіноліну та його N-оксиду [5]. В обох випадках відстані нітроген-гідроген для хінальдину та оксиген-гідроген для N-оксиду хінальдину – близькі і лежать в межах 2,3–2,6 Å. Результати обчислень теплот утворення, потенціалів іонізації, об'єму та площі молекул досліджуваних сполук різними напівемпіричними методами наведені в табл. 2–5. Фізико-хімічні параметри для молекул ІХН та ХНД, розраховані різними напівемпіричними методами, наведено в табл. 2, 3.

Таблиця 2

Фізико-хімічні параметри молекули ізохіноліну, розраховані різними напівемпіричними методами

Параметр	Метод				
	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1
Теплота утворення, кДж/моль	204,06	194,29	209,33	203,31	188,05
Дипольний момент, Дебай	2,19	2,15	2,65	2,72	2,42
Енергія ВЗМО, еВ	-9,24	-9,32	-9,30	-9,32	-9,04
Енергія НВМО, еВ	-0,33	-0,54	-0,76	-0,89	-0,29
μ, еВ	-4,79	-4,93	-5,03	-5,11	-4,66
η, еВ	8,90	8,78	8,54	8,43	8,75
Площа молекули, Å ²	162,42	162,15	163,18	162,51	161,82
Об'єм молекули, Å ³	160,46	160,28	161,81	160,95	159,97
Потенціал іонізації, I _x , еВ	9,18	9,27	9,26	9,32	8,98

Розрахована теоретично ΔH_f^0 ізохіноліну лежить в межах 188,05–209,33 кДж/моль і добре збігається з даними отриманими термохімічними методами, числове значення якої становить $\Delta_f H_{\text{gas}}^\circ = 204,61$ кДж/моль [6]. Дипольний момент ізохіноліну, знайдений експериментально, дорівнює $2,53 \pm 2,73$ Дебай [7], тоді як під час розрахунків отримано значення 2,15–2,72, тобто цей параметр відповідає значенню, знайденому експериментально. Отже, можна вважати, що всі напівемпіричні методи розрахунку задовільно відповідають експериментальним даним. Об'єм та площа молекули, розраховані різними методами, – близькі.

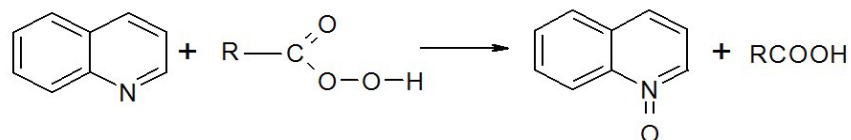
Розрахунок фізико-хімічних параметрів різними квантово-хімічними методами для молекули хінальдину наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Фізико-хімічні параметри молекули хінальдину, розраховані різними напівемпіричними методами

Параметр	Метод				
	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1
Теплота утворення, кДж/моль	187,13	157,41	166,60	165,96	151,41
Дипольний момент, Дебай	1,67	1,67	1,96	1,98	1,84
Енергія ВЗМО, еВ	-9,28	-9,29	-9,19	-9,27	-9,06
Енергія НВМО, еВ	-0,21	-0,46	-0,57	-0,71	-0,14
μ , еВ	-4,75	-4,88	-4,88	-4,99	-4,60
η , еВ	9,07	8,84	8,62	8,57	8,92
Площа молекули, Å ²	182,19	181,74	182,75	181,95	181,61
Об'єм молекули, Å ³	182,10	181,24	182,82	181,99	181,29
Потенціал іонізації, еВ	9,19	9,24	9,17	90,27	8,98

Варто зазначити, що ΔH_f^0 хінальдину, розрахована теоретично, лежить в межах 151,41–187,13 кДж/моль і відповідає експериментальним даним, які одержані термохімічно, числове значення якого становить $\Delta_f H_{\text{gas}}^\circ = 159,1 \pm 3,1$ кДж/моль [8]. Дипольний момент ХНД, знайдений експериментально дорівнює $1,86 \pm 1,95$ Дебай [6], тоді як під час розрахунків отримали числове значення 1,67–1,98, тобто простежується добра відповідність між розрахованими та експериментальними величинами. Об'єм та площа молекули ХНД, як і варто було очікувати, дещо вища, ніж для молекул ІХН. При взаємодії з пероксикислотами молекули хінальдину та ізохіноліну утворюють відповідні N-оксиди. Процес окиснення перебігає згідно зі схемою:



Квантово-хімічні розрахунки різними напівемпіричними методами молекул N-оксиду ізохіноліну та N-оксиду хінальдину наведено в табл. 4, 5. Теплоти утворення N-оксиду ізохіноліну, розраховані теоретично різними методами, лежать в межах 194,39–252,56 кДж/моль. На жаль, в літературі не має даних числових значень $\Delta_f H_{\text{gas}}^\circ$, які отримані термохімічним методом. Керуючись отриманими даними, можна очікувати, що теплоти утворення N-оксиду ізохіноліну будуть близькі до розрахованих величин. Дипольний момент N-оксиду ізохіноліну, знайдений експериментально, дорівнює 3,73 Дебай [6], тоді як під час розрахунків одержане числове значення – 3,73–4,26 Дебай, тобто розраховані теоретично параметри відповідають величині, знайденій експериментально. Об'єм та площа молекули N-оксиду збільшується порівняно з величинами для ІХН.

Результати розрахунків молекули N-оксиду хінальдину квантово-хімічними методами наведено в табл. 5.

Таблиця 4

Фізико-хімічні параметри молекули N-оксиду ізохіноліну розраховані різними квантово-хімічними методами

Параметр	Метод				
	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1
Теплота утворення, кДж/моль	252,56	211,27	194,90	204,57	194,39
Дипольний момент, Дебай	3,73	3,98	4,26	3,80	3,74
Енергія ВЗМО, еВ	-9,08	-9,03	-9,01	-8,80	-8,84
Енергія НВМО, еВ	-0,41	-0,78	-0,91	-1,11	-0,34
μ , еВ	-4,74	-4,90	-4,96	-4,96	-4,59
η , еВ	8,68	8,25	8,10	7,69	8,51
Площа молекули, Å ²	171,94	171,57	172,29	171,58	171,18
Об'єм молекули, Å ³	171,35	170,72	171,78	170,92	170,25
Потенціал іонізації, еВ	8,88	8,94	8,96	8,74	8,64

Теплоти утворення молекул N-оксиду хінальдину лежать в межах 221,8–137,66 кДж/моль. У літературі відсутні термохімічні дані з теплот утворення досліджуваної речовини, тому можна очікувати, що розраховані величини будуть близькі до істинних. Потенціал іонізації для молекули N-оксиду хінальдину, розрахований теоретично, лежить в межах 8,33–8,61 еВ і збігається з літературними даними, що становлять $8,00 \pm 0,05$ еВ. Дипольний момент N-оксиду хінальдину, знайдений експериментально, становить 4,0 Дебай [6], тоді як числові значення дипольних моментів, отримані під час розрахунків, дорівнюють 2,94–3,43 Дебай.

Таблиця 5

Фізико-хімічні параметри молекули N-оксиду хінальдину, розраховані різними квантово-хімічними методами

Параметр	Метод				
	AM1	PM3	PM6	PM7	RM1
Теплота утворення, кДж/моль	221,80	150,98	137,66	138,27	143,95
Дипольний момент, Дебай	3,43	3,32	3,38	2,94	3,36
Енергія ВЗМО, eV	-8,44	-8,64	-8,61	-8,53	-8,34
Енергія НВМО, eV	-0,74	-0,80	-0,87	-0,88	-0,52
μ , eV	-4,59	-4,72	-4,74	-4,70	-4,43
η , eV	7,70	7,84	7,74	7,65	7,82
Площа молекули, Å ²	188,96	188,22	189,26	188,64	187,90
Об'єм молекули, Å ³	192,33	191,68	193,01	192,29	191,26
Потенціал іонізації, eV	8,44	8,64	8,61	8,53	8,33

Для розрахунку теплових ефектів процесів окиснення ХНД та ІХН пероксикислотами розраховано теплоти утворення пероксидеканової (ПДК), пероксибензойної (ПБК) та відповідних карбонових кислот деканової (ДК) та бензойної (БК). Числові значення теплот утворення вихідних речовин та продуктів реакції окиснення, розраховані різними напівемпіричними методами, наведено в табл. 6–9. Теплоти утворення ПДК, ПБК та ДК і БК, знайдені термохімічно, взято з літератури [9–11].

Таблиця 6

Теплові ефекти реакції окиснення хінальдину пероксидекановою кислотою

Метод розрахунку	Теплота утворення молекул ΔH_f , кДж/моль				Тепловий ефект реакції ΔH_{exp} , кДж/моль
	Хінальдин	ПДК	ДК	N-оксид хінальдину	
AM1	187,12	-525,39	-657,40	221,80	-97,33
PM3	157,41	-506,45	-604,20	150,97	-104,19
PM6	166,60	-447,17	-587,40	137,66	-169,17
PM7	165,95	-474,93	-587,40	138,26	-140,16
RM1	151,41	-489,10	-592,20	143,95	-110,56
Термохімічні дані	159,1 ± 3,1	-509,40 ± 2,20	-680,50	–	–

Теплові ефекти реакції окиснення хінальдину ПДК та ПБК, обчислені різними методами, – близькі і лежать в межах -97,33 – -173,35 кДж/моль. Тепловий ефект процесу, розрахований методом MNDO для обох пероксикислот, суттєво нижчий, ніж інших напівемпіричних методів, очевидно, цей метод дає значну похибку за визначення теплоти реакції окиснення, тому результати, отримані цим методом, не розглядали.

Таблиця 7

Теплові ефекти реакції окиснення хінальдину пероксibenзойною кислотою

Метод розрахунку	Теплота утворення молекул ΔH_f , кДж/моль				Тепловий ефект реакції $\Delta H_{\text{еpr}}$, кДж/моль
	Хінальдин	ПБК	БК	N-оксид Хінальдину	
AM1	187,12	-152,26	-284,76	221,80	-97,82
PM3	157,41	-177,82	-277,24	150,97	-105,86
PM6	166,60	-126,38	-270,79	137,66	-173,35
PM7	165,95	-155,73	-276,43	138,26	-148,39
RM1	151,41	-182,76	-285,57	143,95	-110,27
Термохімічні дані	159,1 ± 3,1	-	-385,2	-	-

При вивченні процесів окиснення піридину, хіноліну та акридину числове значення величин ΔH_f лежить в межах 101,1 до 109,4 кДж/моль [11, 12]. Очевидно і в нашому випадку тепловий ефект процесу окиснення буде знаходитись в таких же межах. Величини ΔH_f розраховані методами PM6 та PM7 дещо вищі (табл. 6–8).

Таблиця 8

Теплові ефекти реакції окиснення ізохіноліну пероксидекановою кислотою

Метод розрахунку	Теплота утворення молекул ΔH_f , кДж/моль				Тепловий ефект реакції $\Delta H_{\text{еpr}}$, кДж/моль
	ізохінолін	ПДК	ДК	N-оксид ізохіноліну	
AM1	204,06	-525,39	-657,40	252,56	-83,56
PM3	194,29	-506,45	-604,20	211,27	-80,86
PM6	209,33	-447,17	-587,40	194,90	-154,66
PM7	203,31	-474,93	-587,40	204,57	-111,21
RM1	188,05	-489,10	-592,20	194,39	-96,76
Термохімічні дані	204,61	-509,40±2,20	-680,50	-	-

Числові значення ΔH_f розраховані для реакцій окиснення ізохіноліну, близькі до відповідних значень хінальдину. На основі отриманих результатів можна прогнозувати, що методи AM1, PM3, RM1 найбільше підходять для теоретичного розрахунку теплот реакцій окиснення.

Таблиця 9

Теплові ефекти реакції окиснення ізохіноліну пероксибензойною кислотою

Метод розрахунку	Теплота утворення молекул ΔH_f , кДж/моль				Тепловий ефект реакції ΔH_{exp} , кДж/моль
	ізохінолін	ПБК	БК	N-оксид ізохіноліну	
AM1	204,06	-152,26	-284,76	252,56	-84,06
PM3	194,29	-177,82	-277,24	211,27	-82,44
PM6	209,33	-126,38	-270,79	194,90	-158,84
PM7	203,31	-155,73	-276,43	204,57	-119,44
RM1	188,05	-182,76	-285,57	194,39	-96,48
Термохімічні дані	204,61	-	-385,2	-	-

Отже, напівемпіричні методи квантово-хімічного розрахунку дають фізико-хімічні параметри, які задовільно збігаються з експериментальними даними, тому їх можна використовувати для розрахунків оптимальної геометричної будови молекул, електронних властивостей молекул, обчислення теплот процесів та прогнозування механізмів реакцій.

Роботу виконано за підтримки фінансування МОН України згідно з держбюджетною темою ХФ-58 Пр "Розроблення інтелектуальних сенсорних середовищ на основі спряжених полімерних систем для моніторингу стану довкілля".

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. Дутка В., Мацюк М., Заставська Г. та ін. Молекулярне моделювання реакції окиснення хіноліну та 8-оксихіноліну пероксидекановою кислотою. // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. 2016. Вип. 57. Ч. 2. С. 505–512.
6. Steel W. V., Archer D. G., Chirico C. The thermodynamic properties of quinoline and isoquinoline // J. Chem. Thermodyn. 1988. Vol. 20. P. 1233–1264.
7. Осипов О. А., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1965.
8. Ribero da Silva M. A. V., Matos V. A. R., Amaral L. M. P. F. Termochemical Studi of 2-, 4-, 6- and 8-methylquinoline // J. Chem. Thermodyn. 1995. Vol. 27. P. 565–574.
9. Антоновский В. Л., Хурсан С. Л. Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ Академкнига, 2003.
10. Коротюк В. Ф. Термохимические свойства органических дипероксидов и их полупродуктов: дисс... канд. хим. наук. Львов, 1983. 143 с.
11. Дутка В. С., Ковальський Я. П., Самсонова І. І. Молекулярне моделювання окиснення азотовмісних ароматичних гетероциклічних сполук пероксикислотами // Праці НТШ. Хімічні науки. 2010. Т. 25. С. 198–207.

12. *Zvir I., Dutka V., Matsyuk N., Matsyuk M. et al. Molecular modeling of the isoquinoline and hinaldine reaction of oxidation by peroxyacids // International forum Litteris et Artibus, 26–28 november 2015. Lviv, Ukraine. P. 392–293.*

MOLECULAR MODELING OF THE ISOQUINOLINE AND HINALDIN REACTION OF OXIDATION BY PEROXYACIDS

V. S. Dutka¹, N. V. Matsyuk¹, M. V. Matsyuk¹, G. M. ¹ Halechko,
N. Tkachuk, Y. P. Kovalskyi²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;
e-mail: vdutka@ukr.net;*

²*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 isoquinoline, hinaldin 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 isoquinoline, hinaldin 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.

Key words: isoquinoline, hinaldin, N-oxides, heat of formation, quantum-chemical calculations.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016

Прийнята до друку 04.01.2017