

УДК 544.18.542.943.127.:541.12.038.2

*Володимир ДУТКА, Ярослав КОВАЛЬСЬКИЙ\*, Ірина САМСОНОВА*

## МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ОКИСНЕННЯ АЗОТОВМІСНИХ АРОМАТИЧНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ

*Львівський національний Університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: [vdutka@ukr.net](mailto:vdutka@ukr.net)*

*\*Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна*

*Квантово-хемічними методами обчислено теплоти утворення ( $\Delta H_f^\circ$ ) аліфатичних пероксикислот та порівняно з параметрами, отриманими термохімічно. Показано, що величини  $\Delta H_f^\circ$  розраховані методами AM1 та PM3 найкраще співпадають з експериментальними термохімічними даними. Обчислені теплові ефекти окиснення піридину (Py), акридину (An) та хіноліну (Xn) пероксикислотами (ПК). Показано, що тепловий ефект окиснювальних процесів не залежить від природи та довжини вуглеводневого радикала пероксикислоти. Механізм реакції включає на першій стадії формування проміжної сполуки Py–ПК, для якої запропонована оптимальна геометрична структура. На другій стадії проміжна сполука розкладається, утворюючи продукти. Розрахована енергія активації процесу окиснення вища, ніж величини отримані експериментально. Побудовані поверхні потенціальної енергії для реакції окиснення Py пероксикислотою вказують на узгоджений одностадійний механізм реакції.*

*Ключові слова: пероксикислоти, окиснення, молекулярне моделювання, оптимальна геометрія, поверхні потенціальної енергії*

Реакції окиснення органічних речовин пероксидними сполуками широко використовуються на практиці [1-3] для одержання різноманітних продуктів. В багатьох випадках як окисник застосовують пероксид водню [4-7]. Окиснювальні реакції за участю пероксиду водню перебігають іноді неконтрольовано, крім того слід враховувати, що частина окисника витрачається непродуктивно. Для одержання епоксидних сполук, N-оксидів, сульфоксидів, сульфонів та ін. часто як окисники використовують органічні пероксикислоти, що мають ряд переваг перед традиційними окиснючими агентами: як киснем, озоном, пероксидом водню [8-10]. Однією з переваг пероксикислот (ПК) є їх м'ягка окиснювальна дія, що дозволяє легко контролювати процеси. Крім того в більшості випадків ці реакції не потребують каталізаторів. Отримані в ході окиснення продукти досить легко можна розділити

та очистити. Завдяки практичній важливості окиснювальних процесів за участю ПК, вони широко вивчаються для знаходження оптимальних умов їх проведення [11, 12].

Результати квантово-хімічних розрахунків теплот утворення аліфатичних пероксикислот і теплові ефекти деяких окиснювальних процесів, які перебігають за їх участю, порівняно з термохімічними даними. Крім того, проведено розрахунок поверхні потенціальної енергії та енергії активації реакції окиснення піридину ПК. Всі квантово-хімічні розрахунки вели з допомогою програми MORAC2007 з використанням графічного інтерфейсу Winmostar 3.75. Оскільки пакет програми MORAC2007 містить декілька напівемпіричних методів розрахунку, то важливим був вибір відповідного методу розрахунку. Для розрахунку теплот утворення ряду аліфатичних ПК були застосовані методи AM1, PM3, PM6, RM1. Числові значення  $\Delta H_f^\circ$ , вираховані за допомогою напівемпіричних методів, порівнювали з експериментальними результатами, одержаними термохімічно [13]. Як свідчать отримані результати, розраховані числові значення теплот утворення пероксидеканової ( $C_{10}$ ), пероксилауринової ( $C_{12}$ ) та перокситетрадеканової ( $C_{14}$ ) кислот задовільно співпадають з експериментальними величинами  $\Delta H_f^\circ$ . Найближчі до експериментальних результатів є значення, обчислені методами AM1 та PM3 (табл. 1). В подальших розрахунках ми використовували напівемпіричний метод AM1.

Таблиця 1

Теплоти утворення аліфатичних пероксикислот

Пероксикислота	Числові значення теплот утворення $-\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль				
	AM1	PM3	PM6	RM1	Експеримент*
$C_{10}$	516,6	500,5	442,2	479,0	$509,4 \pm 2,2$
$C_{12}$	571,0	544,1	482,1	516,7	$548,9 \pm 8,5$
$C_{14}$	625,3	589,8	522,0	555,4	$593,7 \pm 10,5$

\*Результати роботи [13].

В.Ф. Коротюком [13], на основі термохімічних досліджень, запропоновані рівняння, які дозволяють вирахувати теплоту утворення ( $\Delta H_f^\circ$ ) аліфатичних пероксикислот в залежності від кількості  $CH_2$ -груп ( $m$ ) в молекулі. Для числових значень ентальпії утворення ПК в газовій фазі залежність від  $m$  має вигляд:

$$\Delta H_f^\circ (\text{газ}) = -345,9 - 20,6m, \text{ (кДж/моль)} \quad (1)$$

Для величин  $\Delta H_f^\circ$  ПК в кристалічному стані залежність числових значень від  $m$  можна представити рівнянням:

$$\Delta H_f^\circ (\text{кр}) = -396,9 - 28,9m, \text{ (кДж/моль)} \quad (2)$$

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

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

Провівши розрахунок напівемпіричним методом AM1 теплот утворення аліфатичних пероксикислот з різною кількістю метильних груп в молекулі, нами отримано рівняння (4):

$$\Delta H_f^\circ (\text{газ}) = -300,4 - 26,6m; \quad m=0 - 11 \quad (4)$$

Розрахунок теплот утворення ряду аліфатичних пероксикислот методом РМ3 дало рівняння (5):

$$\Delta H_f^\circ (\text{газ}) = -323,6 - 23,0m; \quad m=0 - 11 \quad (5)$$

Величини  $\Delta H_f^\circ$  розраховані за залежностями (4) і (5) задовільно співпадають з результатами отриманими термохімічно і дозволяють з високою надійністю прогнозувати теплоти утворення аліфатичних ПК.

Цікавою є оптимальна структура молекул ПК в газовій фазі. Оптимальна структура пероксиоктанової кислоти ( $C_8$ ) наведена на рис. 1. Геометрична структура інших аліфатичних пероксикислот - подібна. Аналіз отриманих результатів вказує на формування в молекулі п'ятичленного циклу з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. Віддаль між атомом водню ОН-групи та карбонільним киснем складає  $2,33 \text{ \AA}$ , що є близьким до довжини внутрішньомолекулярного водневого зв'язку [14]. Аналіз отриманої структури для молекули пероксицтової кислоти ( $C_2$ ) вказує, що не всі атоми, які утворюють п'ятичлений цикл з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком, лежать в одній площині. Обертання ОН-групи навколо осі О-О пероксидного зв'язку змінює потенціальну енергію молекули пероксикислоти (рис. 2.).

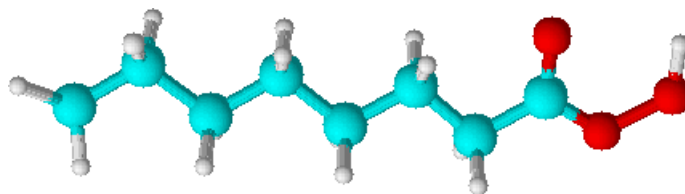


Рис. 1. Оптимізована структура молекули пероксиоктанової ( $C_8$ ) кислоти.

У випадку розташування всіх атомів п'ятичленного циклу в одній площині молекула характеризується енергією  $-70,22 \text{ ккал/моль}$  ( $-293,8 \text{ кДж/моль}$ ), довжина внутрішньомолекулярного зв'язку рівна  $2,05 \text{ \AA}$ , що свідчить про напруженість циклу. Мінімум потенціальної енергії молекули спостерігається для торсійних кутів  $60^\circ$  та  $300^\circ$ .

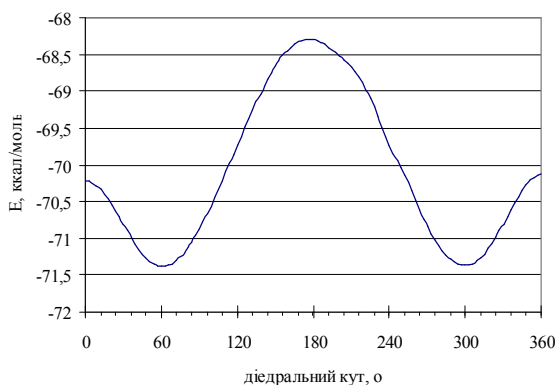


Рис. 2. Залежність потенціальної енергії (E) молекули пероксицтової кислоти від величини торсійного (дієдрального) кута.

Збільшення кута до  $180^\circ$  приводить до руйнування внутрішньомолекулярного водневого зв'язку та збільшення потенціальної енергії молекули. За різницею між максимальним та мінімальним значеннями енергії молекули пероксиоцтової кислоти (рис. 2) можна визначити енергію внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, яка становить 12,9 кДж/моль. Отримане значення енергії близьке до енергії водневого зв'язку, розрахованого за термохімічними даними і складає 15,5 кДж/моль [13].

Для квантово-хімічного розрахунку окиснювальних процесів за участю ПК нами була вибрана реакція піридину (Py) з пероксидекановою кислотою [15]. Для цієї реакції є експериментально визначені сумарні константи швидкості окиснення ( $k$ ) та енергії активації ( $E_{ак}$ ), числові дані яких наведені в таблиці 2.

Згідно з отриманими даними механізм окиснення включає в себе швидке утворення проміжної сполуки Py-ПК, яка, розкладається з виділенням продуктів реакції: відповідної карбонової кислоти та N-оксиду піридину. Сумарна швидкість процесу залежить від швидкості розкладу проміжної сполуки. Згідно з наведеними кінетичними та активаційними параметрами розчинник, в якому проводили реакцію, чинить вплив на досліджуваний процес (табл. 2). Параметри перехідного стану  $\Delta H^\ddagger$  змінюються в межах 42,1-67,7 кДж/моль, а величини  $\Delta S^\ddagger$  – від'ємні і лежать в межах від -85,96 до -161,0 Дж/моль К. Числові значення  $\Delta G^\ddagger$  перехідного стану для всіх досліджуваних розчинників практично однакові. Розчинник в якому проводять процес окиснення впливає як на першу стадію реакції – утворення проміжної сполуки, так і на її розклад.

Квантово-хімічний розрахунок імовірної оптимальної структури проміжного комплексу Py-C<sub>2</sub> зображено на рис. 3.

Таблиця 2

Кінетичні та активаційні параметри реакції окиснення піридину пероксидекановою кислотою в різних розчинниках [15]

Розчинник	$k \cdot 10^3$ , моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> л, $\Delta k = \pm 0,04k$	Енергія активації $E_{ак}$ , кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль К	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль
Етилацетат	2,96	47,7	45,0	146,3	92,3
Діоксан	1,89	68,4	65,7	85,96	93,5
Ацетон	2,50	44,8	42,1	156,7	92,7
Хлороформ	19,5	52,3	49,6	116,4	87,2
Бензен	7,88	49,9	47,2	131,4	89,6
ДМФА	10,8	54,0	51,3	161,0	88,8

\* Температура 323 К; Енергія активації визначена з точністю  $\pm 5,0$  кДж/моль.

Молекули піридину та пероксиоцтової кислоти (C<sub>2</sub>) в проміжному комплексі жорстко орієнтовані. Причому, атом азоту гетероциклу атакує β-атом кисню молекули пероксикислоти (рис. 3). Віддаль між атомами азоту та кисню в проміжній сполуці 2,92 Å. Слід відзначити, що як α- такі β-атоми кисню молекули C<sub>2</sub> розміщуються в проміжній сполуці таким чином, що їхня віддаль від атома водню, найближчого до атома азоту гетероциклу, складає 2,42-2,48 Å. Така впорядкованість проміжного комплексу добре узгоджується з кінетичними даними. Згідно з розрахунками параметрів перехідного стану для досліджуваної реакції окиснення піридину пероксидекановою кислотою величини  $\Delta S^\ddagger$  – від'ємні, що зумовлено високою впорядкованістю перехідного стану в порівнянні з початковим (табл. 2).

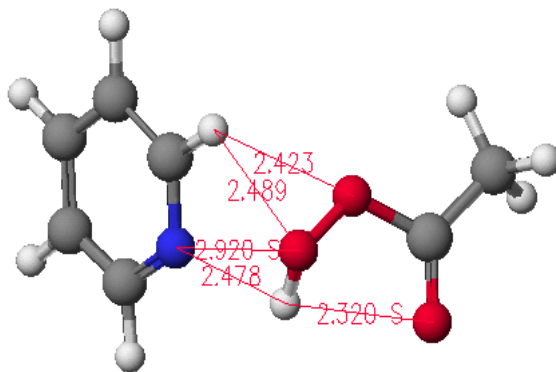


Рис. 3. Імовірна оптимальна структура проміжного комплексу піридин-пероксиоцтова кислота.

Важливим параметром процесу є теплоти реакції окиснення ( $\Delta H_f$ ). Для розрахунку числових значень величин  $\Delta H_f$  були проведені квантово-хімічні розрахунки теплот утворення вихідних речовин та продуктів реакції окиснення. Розраховані теплоти утворення піридину, хіноліну (Хн), акридину (Ан), пероксиоцтової ( $C_2$ ), пероксидеканової ( $C_{10}$ ) та пероксибензойної (ПБК) кислот та відповідних N-оксидів та карбонових кислот наведені в таблиці 3. Числові значення відповідних термодинамічних параметрів, розрахованих методом АМ1, та величини  $\Delta H_f^\circ$ , визначені термохімічно, є близькими (табл. 3).

Таблиця 3

Теплоти утворення ( $\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль) вихідних речовин та продуктів реакції окиснення

Сполука	АМ1	термохімічні дані
Піридин	134,1	140,7
Хінолін	213,9	200,5
Акридин	298,2	273,9
Пероксиоцтова кислота ( $C_2$ )	-298,4	-317,9
Пероксидеканова кислота ( $C_{10}$ )	-515,4	-563,2
Пероксибензойна кислота (ПБК)	-151,7	-175,6
N-оксид піридину	152,6	148,6
N-оксид хіноліну	219,8	216,7
N-оксид акридину	289,4	285,3
Оцтова кислота	-431,2	-437,4
Деканова кислота	-651,2	-680,5
Бензойна кислота	-284,3	-295,8

Числові значення величин теплот утворення  $\Delta H_f^\circ$  речовин, які беруть участь в реакції окиснення, визначені термохімічними методами були взяті з довідників. Розрахунок теплового ефекту реакції проводили за відомим рівнянням Гесса. Числові значення теплот реакції окиснення піридину, хіноліну та акридину досліджуваними пероксикислотами наведені в таблиці 4. Теплові ефекти реакції окиснення піридину  $\Delta H_f$ , розраховані квантово-хімічними методами, знаходяться в межах

114,1 до 117,3 кДж/моль. Обчислені на основі експериментальних термохімічних даних, теплоти реакції складають 111,6-112,7 кДж/моль і добре співпадають з результатами розрахунків.

Таблиця 4

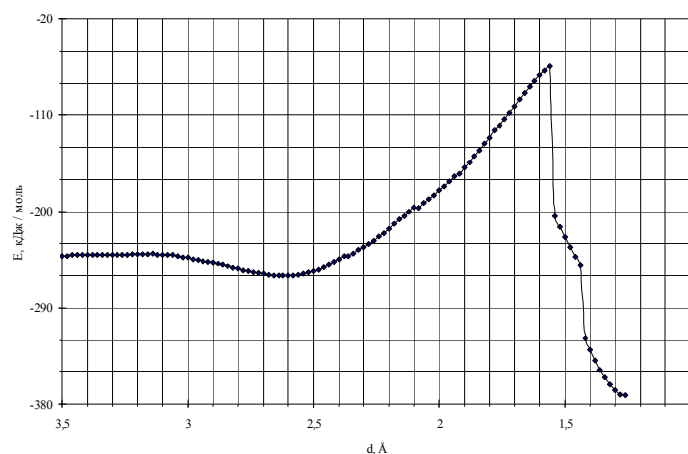
Теплоти реакції окиснення ( $-\Delta H_r$ , кДж/моль) азотовмісних сполук пероксикислотами

Реакція	АМ1	термохімічні дані
$Ru + C_2$	114,3	111,6
$Ru + C_{10}$	117,3	109,4
$Ru + ПБК$	114,1	112,7
$Xn + C_2$	126,9	103,3
$Xn + C_{10}$	129,9	101,1
$Xn + ПБК$	126,7	104,0
$An + C_2$	141,6	108,1
$An + C_{10}$	144,6	105,9
$An + ПБК$	141,4	108,8

Як і слід було чекати, довжина та природа вуглеводневого радикалу, зв'язаного з пероксидною групою, практично не впливає на числові значення  $\Delta H_r$ . Теплоти реакції розраховані теоретично для окиснення хіноліну дещо більші ніж відповідні величини для піридину і лежать в межах 126,7-129,9 кДж/моль. Числові значення  $\Delta H_r$  для процесу окиснення акридину найвищі і знаходяться в межах 141,6-144,6 кДж/моль. Зростання розрахованих числових значень теплот реакції окиснення від піридину до акридину пов'язане з ростом молекулярної маси ароматичної гетероциклічної сполуки. Отримані результати вказують на те, що тепловий ефект реакції окиснення досліджуваних азотовмісних гетероциклічних сполук практично не залежить від природи та довжини вуглеводневого радикалу пероксикислоти. Слід відзначити, що теплоти реакцій окиснення  $Ru$ ,  $Xn$  та  $An$  для всіх досліджуваних ПК, обчислені за термохімічними даними, близькі і знаходяться в межах -101,1 – -111,6 кДж/моль (табл. 4).

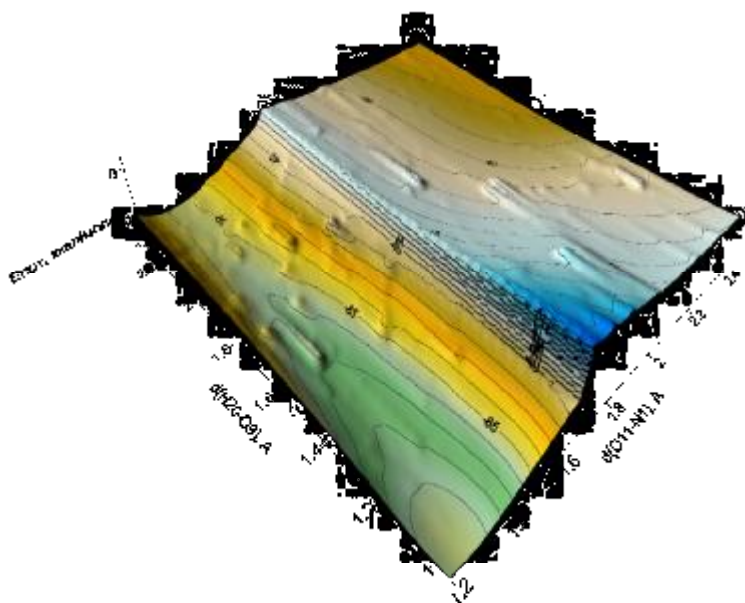
Важливою кінетичною характеристикою реакції окиснення піридину  $C_{10}$  є значення  $E_{ак}$ , що знаходяться в межах 44,8-68,4 кДж/моль (табл. 2). Розрахунок загальної енергії системи в залежності від віддалі між атомом азоту молекули піридину та  $\beta$ -атомом кисню пероксикислоти наведено на рис. 4. На віддалі 3,5-3,0 Å між вказаними атомами загальна енергія не змінюється. У випадку зменшення віддалі між атомами азоту та кисню до 2,7-2,5 Å відбувається утворення проміжної сполуки з імовірною структурою, яка зображена на рис. 3. Утворення проміжного комплексу зумовлює незначне зменшення загальної енергії системи, про що свідчить невеликий мінімум на кривій зміни енергії (рис. 4).

Різниця енергій початкового та кінцевого станів системи дає тепловий ефект реакції окиснення  $Ru-C_{10}$ , який наведений в табл. 4. Теоретично розрахована енергія активації процесу окиснення, обчислена за різницею між максимальним значенням енергії та початковою енергією системи, вища від експериментально знайденого значення  $E_{ак}$ , яке в залежності від розчинника лежить в межах від 44,8 до 68,4 кДж/моль. Вказану розбіжність можна пояснити значними неточностями, які дає метод АМ1 для розрахунку величин потенціального бар'єру для хімічних процесів [16].



**Рис. 4.** Зміна загальної енергії системи (E) молекул піридину та пероксидеканової кислоти від віддалі (d) між атомом азоту та  $\beta$ -атомом кисню пероксикислоти.

Для уточнення механізму досліджуваного процесу були порахована зміна енергії реакції окиснення за двома координатами реакції та побудовані поверхні потенціальної енергії (ППЕ). На рис. 5 наведена ППЕ для реакції окиснення  $\text{Pu-C}_2$ .



**Рис. 5.** Поверхня потенціальної енергії для реакції окиснення  $\text{Pu-C}_2$  за двома координатами реакції.

Зміну енергії в окиснювальній реакції будували як залежність від віддалі між атомом азоту молекули піридину та  $\beta$ -атомом кисню пероксикислоти, та віддалі між атомом водню, який зв'язаний з  $\beta$ -атомом кисню та атомом кисню карбонільної групи ПК (рис. 5). Згідно з отриманими розрахунками, механізм окиснення Ру пероксикислотою перебігає узгоджено, а саме: одночасно з переходом  $\beta$ -атомом кисню на атом азоту відбувається перехід атома водню на атом кисню карбонільної групи з утворенням ОН групи. Кінцевими продуктами окиснювальної реакції є карбонова кислота та N-оксид піридину.

На основі розрахунків та проведених кінетичних досліджень можна зробити висновки, що застосовуючи напівемпіричні квантово-хімічні методи можна з високим ступенем достовірності обчислювати теплоти утворення вихідних речовин та продуктів реакції, розраховувати теплоти реакції та прогнозувати механізм окиснювальних процесів. Використання напівемпіричних квантовохімічних методів для розрахунку енергії активації – менш успішне, оскільки розраховані числові параметри та значення знайдені експериментально відрізняються одне від одного.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Хейнс А. Методы окисления органических соединений.- М.: Мир, 1988.
2. Толстиков Г.А. Реакции гидроперекисного окисления.- М.: Наука. 1976.
3. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы.-М.: Химия 1972.
4. Kaczorowska K., Kolarska Z., Mitka K., Kowalski P. Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 2. Oxidation by hydrogen peroxide.// Tetrahedron – 2005 – Vol. 61. – № 46. – P. 8315-8327.
5. Kowalski P., Mitka K., Ossowska K., Kolarska Z. Oxidation of sulfoxides. Part 1: Oxidation by halogen derivatives.// Tetrahedron – 2005 – Vol. 61. – № 46. – P. 1933-1953.
6. Беляев Е.Ю., Мельников Е.Б., Задов В.Е., Субоч Г.А. Кинетическое исследование каталитического окисления анилина перекисью водорода. // Журнал органич. химии – 2000. – Т. 36, № 7. – С. 1034-1037.
7. Грунская Е.П., Бадовская Л.А., Каклюгина Т.Я., Посконин В.В. Кинетика и механизм образования фурановых пероксидов в реакции фурфурола с пероксидом водорода в присутствии и отсутствии молибдата натрия. // Кинетика и катализ. – 2000. – Т.41, №4. – С.495-498.
8. Піх З.Г., Самарик В.Я., Федевич М.Д., Купцевич О.Я. Склад продуктів реакції окиснення ненасичених альдегідів пероксикислотами. // Укр. хім. журнал – 1995. – Т. 61, №3 – С. 49-54.
9. Дутка В.С. Вплив розчинника на швидкість окиснення  $\alpha$ -пінену пероксикапріновою кислотою. // Укр. хім. журнал – 1997 – Т. 63, № 2. – С. 115-120.
10. Метелица Д.И. Механизм реакции прямого эпоксицирования олефинов в жидкой фазе. // Успехи химии – 1972. – Т. 31, № 8 – С. 1737-1765.
11. Okoytu S., Gorb L., Leszczynski J. A reinvestigation of the mechanism of epoxidation of alkenes by peroxy acids. A CASSCF and UQCISD study. // Tetrahedron Letters – 2002. – Vol. 43. – P. 4215- 4219.
12. Дутка В., Деркач Ю., Савицька О., Стахурська К. Вплив реакційного середовища на швидкість електрофільних окиснювальних реакцій за участю пероксикислот.// Праці наукового товариства ім. Шевченка. Хімія і біохімія. – 2007. – Т.18. – С. 29-38.
13. Коротюк В.Ф. Термохимические свойства органических дипероксидов и их полупродуктов: дис... канд. хим. наук. – Львов, 1983.
14. Водородная связь. М. Наука 1981. – С.286.



15. Дутка В.С. Влияние растворителя на скорость окисления азотсодержащих ароматических гетероциклов пероксикислотами // Кинетика и катализ – 1993. – Т.34, №5. – С. 800-802.
16. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.:– Солон-Пресс. 2005. С.536.

#### SUMMARY

Volodymyr DUTKA, Yaroslav KOVALSKYI\*, Iryna SAMSONOVA

#### A MOLECULAR DESIGN OF OXIDIZATION OF THE NITROGENATED AROMATIC COMPOUNDS BY PERACIDS

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

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

The heats of formation ( $\Delta H_f^\circ$ ) of peracids were calculated by the methods of quantum chemistry and were compared with parameters, which were got in thermo-chemical way. It is showed that values counted by the methods of AM1 and PM3 better dealt with experimental information. The molecules of peracids in a gas phase form a five-member cycle with inwardly molecular hydrogen bond. Energy of intramolecular hydrogen bond is expected by the method of AM1 even 12,9 kJ/mol and near to the size 15,5 kJ/mol, expected from thermo-chemical data. The thermal effects of pyridine (Py), acridine (An) and quinoline (Qn) oxidization by the peracids (PA) were calculated. It was shown that the thermal effect of oxidizing processes did not depend from nature and length of peracids hydrocarbon radical. Numerical values of oxidizing processes thermal effects, expected by AM1, lie within the limits of 114,4 - 117,3 kJ/mol for pyridine and 141,4 - 144,6 kJ/mol for acridine reactions with peracids. For all oxidizing processes calculated data are coincide with the thermo-chemically received parameters. The reaction mechanism includes the Py-PA intermediate formation on first stage. The optimal geometrical structure of intermediate was proposed. On the second stage intermediate decomposes on reaction products. The calculated activation energy of oxidization process was higher, than experimental value. The surfaces of potential energy were built and they proved the mechanism of reaction in one stage.

Keywords: peracids, oxidization, molecular design, optimum geometry, surfaces of potential energy.

#### РЕЗЮМЕ

Владимир ДУТКА, Ярослав КОВАЛЬСКИЙ\*, Ирина САМСОНОВА

#### МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ

*Львовский национальный Университет им. Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина  
e-mail: vdutka@ukr.net*

*\*Национальный университет "Львовская политехника",  
ул. С. Бандеры 12, Львов, 79013, Украина*

Квантово-химическими методами рассчитано теплоты образования ( $\Delta H_f^\circ$ ) алифатических пероксикислот и проведено сравнение с параметрами, полученными термодинамически. Показано, что рассчитанные методами AM1 и PM3 величины  $\Delta H_f^\circ$  удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными. Рассчитаны тепловые эффекты окисления пиридина (Py), акридина (An) та хинолина (Xn) пероксикислотами (ПК). Показано, что тепловой эффект окислительных процессов не зависит от природы и длины углеводородного радикала пероксикислот. Механизм процесса включает в себя формирование промежуточного соединения Py-ПК, для которого предложена оптимальная геометрическая структура. На второй стадии промежуточное соединение разлагается, образуя продукты реакции. Рассчитанная энергия активации процесса окисления выше соответствующих величин, полученных экспериментально. Построенные поверхности потенциальной энергии для реакции окисления Py пероксикислотой свидетельствуют о согласованном одностадийном механизме реакции.

Ключевые слова: пероксикислоты, окисление, молекулярное моделирование, оптимальная геометрия, поверхности потенциальной энергии.

Надійшла 04.10.2009.  
Після доопрацювання 25.01.2010.  
Прийнята до друку 22.02.2010.