УДК 539.19

О КВАНТОВОХИМИЧЕСКОМ ИЗУЧЕНИИ РЕАКЦИИ ОЗОНИРОВАНИЯ ФЕНОЛА

МУРСАЛОВ Т.М., МАМЕДОВ Н.А., ПАШАЕВ Ф.Г., АЛЕКБЕРОВ Ш.Ш.

Бакинский Государственный Университет

В работе полуэмпирическим квантовохимическим методом Вольфсберга-Гельмгольца (ВГ) в базисе слейтеровских атомных орбиталей проведен расчет электронной энергии, орбитальных энергий, молекулярных орбиталей (МО), эффективных зарядов атомов и заселенностей перекрывания на связях молекулы озонида фенола $C_6H_6O_{10}$.

При добыче нефти из морских недр в ее составе содержится вода, загрязненная фенолами [1]. Поэтому, прежде чем вернуть эту воду обратно в море, требуется ее обезвреживание путем озонирования.

Известно [2], что озонирование некоторых органических веществ приводит к образованию соответствующих озонидов, которые после гидролиза превращаются в другие конечные продукты реакции. Предполагая, что озонирование фенола тоже происходит по схемам озонирования бензола и о-ксилола [2], можно написать начальную стадию соответствующей реакции в следующем виде:

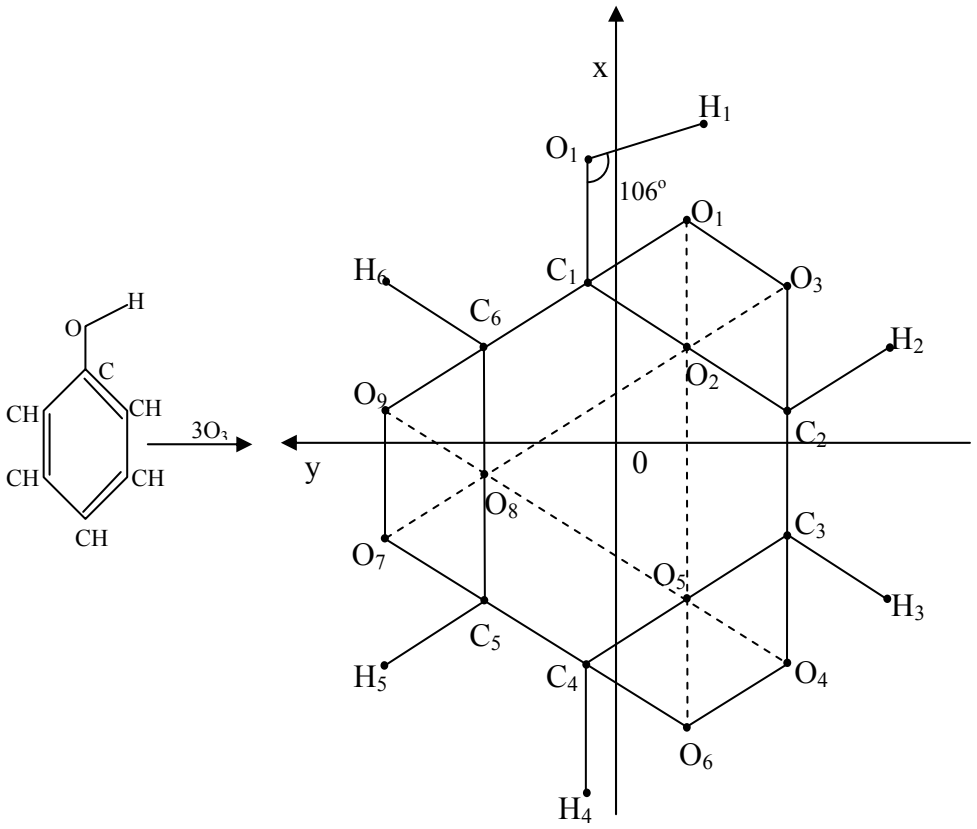

Рис.1.

Для исследования дальнейшего хода этой реакции в водной среде было бы целесообразным знать эффективные заряды атомов в молекуле озонида фенола. Поэтому, в данной работе квантовохимическим полуэмпирическим методом ВГ [3] нами проведен расчет электронной структуры молекулы озонида фенола в наиболее приемлемом с физической точки зрения базисе слейтеровских функций [4]. В наших расчетах рассмотрены различные пространствен-

ные строения молекулы озонида фенола, отличающиеся друг от друга расположением линии связи О-Н относительно плоскости молекулы и значением валентного угла $\angle$СОН. В каждом случае начало общей для всей молекулы системы координат выбрано в центре масс, причем ось Z перпендикулярна к плоскости молекулы (рис.1).

Как известно [4], в квантовохимических расчетах молекул по методу МО ЛКАО можно ограничиваться лишь учетом валентных электронов атомов, входящих в состав данной молекулы, и представить молекулярные орбитали в виде линейной комбинации слейтеровских функций этих валентных электронов. Молекула озонида фенола состоит из 22 атомов, в том числе 6 атомов углерода, 6 атомов водорода и 10 атомов кислорода. Для каждого из атомов углерода и кислорода в качестве валентных атомных орбиталей нами выбраны 2s-, $2p_x$-, $2p_y$-, $2p_z$-, а для атомов водорода 1s-слейтеровские функции, соответственно. Таким образом, в квантовохимических расчетах молекулы озонида фенола в качестве базисных атомных орбиталей нами использованы 70 слейтеровские функции $\chi_q(\zeta, r\ \theta\ \varphi)$ атомов углерода, кислорода и водорода. Экспоненциальные параметры ζ этих слейтеровских функций вычислены по формуле, предложенной в [5].

Тогда, согласно методу МО ЛКАО, молекулярные орбитали молекулы озонида фенола могут быть представлены в виде

$$\psi_i = \sum_{q=1}^{70} c_{q_i} \chi_q \qquad (1)$$

Здесь c_{qi}-неизвестные коэффициенты, которые определяются путем решения следующей системы уравнений простого варианта метода МО ЛКАО:

$$\sum_q \left(H_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}\right) c_{qi} = 0, \qquad (2)$$

где введены обозначения

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{H}_{эф}\, \chi_q d\mathrm{v}, \qquad (3)$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\mathrm{v}. \qquad (4)$$

Величины H_{pq} представляют собой матричные элементы эффективного оператора Гамильтона для одного электрона, движущегося в молекуле в некотором эффективном поле независимо от других электронов, а величины S_{pq} называются интегралами перекрывания между атомными орбиталями χ_p и χ_q.

Таким образом, для решения линейной однородной системы алгебраических уравнений (2), т.е. для определения орбитальных энергий ε_i и соответствующих им наборов коэффициентов c_{qi} , т.е. молекулярных орбиталей ψ_i по формуле (1), необходимо знать численные значения матричных элементов H_{pq} и интегралов перекрывания S_{pq}. Однако, величины H_{pq} не могут быть точно вычислены и, поэтому, приходится их оценивать различными способами, на одном из которых основан квантовохимический полуэмпирический метод ВГ. Согласно методу ВГ, каждый диагональный матричный элемент H_{qq} считается равным потенциалу ионизации соответствующего валентного состояния данного атома, а недиагональные матричные элементы определяются соотношением:

$$H_{pq}=0{,}5\kappa\, S_{pq}(H_{pp}+ H_{qq}), \qquad (5)$$

где значение коэффициента κ может быть установлено теоретически или из сравнения с экспериментальными данными.

Заметим, что для проведения квантовохимических расчетов молекул, как правило, требуется найти точные численные значения интегралов перекрывания (4) в общей для всей молекулы системе координат. С этой целью целесообразно использовать общие аналитические формулы для интегралов перекрывания, полученные в [6-8] в базисе слейтеровских функций. В данной работе при квантовохимических расчетах молекулы озонида фенола нами использованы именно эти формулы для интегралов перекрывания и следующие значения потенциалов ионизации валентного состояния атомов водорода, углерода и кислорода [9] в а. е.:

$$(1s|H|1s) = -0{,}499786$$

$$(2s|C|2s) = -0{,}772096$$

$$(2p|C|2p) = -0{,}419161 \qquad (6)$$

$$(2s|O|2s) = -1{,}325536$$

$$(2p|O|2p) = -0{,}680952$$

Заселенность перекрывания n_{AB}, т.е. мера прочности связи между атомами А и В и эффективный заряд q_A атома А в молекуле определяются по следующим формулам [10], соответственно:

$$n_{AB} = n_{BA} = 4\sum_i \sum_{p\in A} \sum_{q\in B} c_{pi} c_{qi} S_{pq}\,, \qquad (7)$$

$$q_A = n_A^0 - 2\sum_i \sum_{q\in A} |c_{qi}|^2\,. \qquad (8)$$

Здесь n_A^0-число электронов в изолированном нейтральном атоме.

Расчетами, проведенными нами методом ВГ, установлено, что относительно более устойчивому пространственному строению молекулы озонида фенола соответствует расположение связи О-Н на ее плоскости при значении валентного угла $\angle COH = 106^o$. Поэтому здесь мы приводим результаты наших расчетов лишь для этой конфигурации молекулы озонида фенола.

Составленная нами программа для проведения компьютерных расчетов по методу ВГ в базисе слейтеровских функций позволяет вычислить значения электронной энергии Е, орбитальных энергий ε_i, коэффициентов c_{qi} в выражении (1) для молекулярных орбиталей, эффективных зарядов q_A атомов и заселенностей перекрывания n_{AB} в химических связях. Однако, для рассматриваемой нами пространственной структуры молекулы озонида фенола ниже приводятся лишь эффективные заряды атомов в а.е.:

q_{C1}=2,596961	q_{H3}=0,884252	q_{O5}=-2,433038
q_{C2}=2,254919	q_{H4}=0,888912	q_{O6}=-2,663820
q_{C3}=2,287003	q_{H5}=0,888614	q_{O7}=-2,676587
q_{C4}=2,308169	q_{H6}=0,841000	q_{O8}=-2,916092
q_{C5}=2,276000	q_{O1}=-3,356621	q_{O9}=-2,772163

q_{C6}=2,391961 q_{O2}=-2,664490 q_{O10}=-2,600447

q_{H1}=0,839943 q_{O3}=-2,692948

q_{H2}=0,867410 q_{O4}=-2,666645

Заметим, что полученные нами результаты по электронной структуре молекулы озонида фенола могут быть использованы, например, при исследовании механизма воздействия озона на фенолы при очистке загрязненной воды с помощью озоно-воздушной смеси [11].

---

1. Орлов В.А. Озонирование воды, М., Стройиздат, 1984, 89 с.
2. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии, т.II, М., Химия, 1970, 824 с.
3. Щембелов Г.А. и др. Квантовохимические методы расчета молекул, М., Химия, 1980, 225 с.
4. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М., Теория строения молекул, М., ВШ, 1979, 407 с.
5. Bessis N. and Bessis G. J. Chem. Phys., 1981, v.74(6), p.3628-3631.
6. Гусейнов И.И., Мурсалов Т.М., Пашаев Ф.Г., Мамедов Б.А., Аллахвердиев Н.А. Ж. Структур. Химии, 1989, т.30, с.183-185.
7. Гусейнов И.И., Гамзаев М.Г., Велиев Р.М., Садыхов Ф.С., Мурсалов Т.М. Укр. Физ. Журн., 1991, т.36, с.679-681.
8. Гусейнов И.И., Гамзаев М.Г., Мурсалов Т.М., Велиев Р.М., Мамедов Б.А., Пашаев Ф.Г. Ж. Структур. Химии, 1991, т.32, с.135-139.
9. Hinze J., Jaffe H.H., J. Amer. Chem., 1962, v.84, p.540-546.
10. Дмитриев И.С. Электрон глазами химика, Л., Химия, 1986, 225 с.
11. Кожинов В.Ф., Кожинов И.В., Озонирование воды, М., Стройиздат, 1973, 160 с.

FENOLUN OZONLAŞDIRILMASI REAKSİYASININ KVANTKİMYƏVİ ÖYRƏNİLMƏSİNƏ DAİR

MÜRSƏLOV T.M., MƏMMƏDOV N.Ə., PAŞAYEV F.H., ƏLƏKBƏROV Ş.Ş.

İşdə sleyter atom orbitalları bazisində kvantkimyəvi yarımempirik Volfsberq-Helmhols (VH) metodu ilə fenol-ozonid ($C_6H_6O_{10}$) molekulunun elektron enerjisi, orbital enerjiləri, molekulyar orbitalları, atomların effektiv yükləri və rabitələrində örtmə məskunluqları hesablanmışdır.

ON THE QUANTUM CHEMICAL STUDY OF REACTION OZONING OF PHENOL

MURSALOV T.M., MAMEDOV N.A., PASHAEV F.H., ALAKBAROV Sh.Sh.

In work by a semi-empirical quantum chemical method of Wolfsberq-Helmholts (WH) in basis of slater-type atomic orbitals are carried out of calculation a electronic energy, orbital energies, molecular orbitals, effective charges of atoms and overlap inhabiting on bonds of a molecule of ozonid of phenol $C_6H_6O_{10}$.