

УДК 544.176:547-39

**Е.В. Ракша**, канд. хим. наук, **Ю.В. Берестнева**, **Н.А. Туровский**, канд. хим. наук, доцент (Донецкий национальный университет), **М.Ю. Зубрицкий** (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЯМР $^1\text{H}$ И $^{13}\text{C}$ СПЕКТРОВ ГИДРОПЕРОКСИДА 1,1,3-ТРИМЕТИЛ-3-(4-МЕТИЛФЕНИЛ)БУТИЛА

*В рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP и теории возмущений Мюллера-Плессета второго порядка (MP2) с базисным набором 6-31G(d,p) методом GIAO рассчитаны химические сдвиги ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила. Выполнено сопоставление рассчитанных и экспериментальных величин. Наилучшее воспроизведение экспериментальных величин получено методом MP2/6-31G(d,p) с учетом неспецифической сольватации в рамках модели поляризационного континуума.*

**Ключевые слова:** гидропероксиды, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопия, MP2, B3LYP, молекулярное моделирование.

#### Введение

Гидропероксидные соединения широко используются в качестве химических источников активных форм кислорода [1]. Варьирование их структуры позволяет целенаправленно создавать новые иницирующие системы с заданной реакционной способностью. Арилалкильные гидропероксиды являются ценными исходными реагентами в синтезе поверхностно-активных пероксидных инициаторов для получения полимерных коллоидных систем с повышенной стабильностью [2]. Термолиз гидропероксидов арилалкильного ряда изучен в ацетонитриле [3]. Метод ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии успешно использован для экспериментального доказательства образования комплекса между гидропероксидом 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила и бромидом тетрабутиламмония [5].

Молекулярное моделирование гомолитического разрыва пероксидной связи а также процессов ассоциации гидропероксидов является дополнительным источником информации о структурных эффектах, сопровождающих данные реакции. Одним из критериев выбора квантово-химического метода для изучения реакционной способности гидропероксидов может быть воспроизведение с достаточной точностью параметров их ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектров. Целью данной работы является комплексное исследование гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила (**I**) методами экспериментальной ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии и молекулярного моделирования.

#### Экспериментальная часть

Методика получения гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила (**I**) и его основные характеристики приведены в работе [2]. Чистоту гидропероксида **I** (99 %) контролировали йодометрически (активный O (мас%): рассчитано – 7.2, определено – 7.1). Экспериментальные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектры гидропероксида **I** получены на приборе Bruker Avance II 400 (ЯМР  $^1\text{H}$  - 400 МГц, ЯМР  $^{13}\text{C}$  - 100 МГц) при 298 К. В качестве растворителя использовали ацетонитрил- $d_3$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ), внутренний стандарт – тетраметилсилан (TMS). Концентрация гидропероксида в растворе составляла 0,03 моль·дм $^{-3}$ .

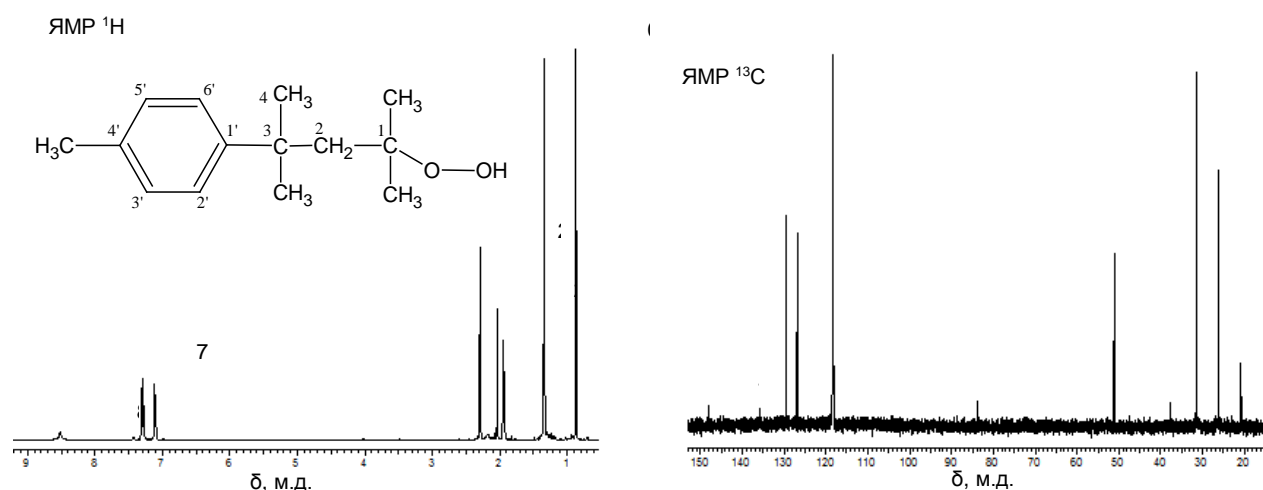
Параметры молекулярной геометрии, электронного строения и термодинамические характеристики молекулы гидропероксида I рассчитывали в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP [6, 7] и теории возмущений Мюллера-Плессета второго порядка (MP2) с базисным набором 6-31G(d,p). Все расчеты выполнены с помощью программного комплекса GAUSSIAN 03 [8]. На первом этапе выполнялась задача оптимизации молекулярной геометрии объекта, после чего проводился расчет частот гармонических колебаний и термодинамических параметров. Полученные после оптимизации стационарные точки были определены как минимумы, поскольку для них отсутствовали отрицательные значения аналитических гармонических колебательных частот.

Константы магнитного экранирования ( $\chi$ , м.д.) ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  молекул гидропероксида I и стандарта (TMC) рассчитаны в приближении метода GIAO [9]. Расчеты с учетом влияния растворителя выполнены в рамках модели поляризационного континуума (PCM) [10, 11].

### Результаты и обсуждение

#### Экспериментальные ЯМР $^1\text{H}$ и $^{13}\text{C}$ спектры гидропероксида I.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре гидропероксида I в ацетонитриле- $d_3$  (рис. 1) протонам метильных групп соответствуют сигналы 0.86, 1.34 и 2.29 м.д., метиленовым протонам – сигналы 2.03 м.д., протонам бензольного кольца – сигналы в области 7.09 – 7.31 м.д. Протону гидропероксидной группы в молекуле I соответствует величина химического сдвига 8.51 м.д. Изменение концентрации гидропероксида в пределах 0.01 – 0.05 моль·дм $^{-3}$  не приводит к изменению положения сигналов в ЯМР  $^1\text{H}$  спектре.



**Рис. 1.** Экспериментальные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектры молекулы гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила в  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $[\text{I}] = 0.03$  моль·дм $^{-3}$ , 298 К)

В ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектре соединения I в ацетонитриле- $d_3$  (рис. 1) наблюдается 10 сигналов для атомов углерода гидропероксида. Углеродам метильных групп соответствуют сигналы 20.84, 26.13 и 31.37 м.д., метиленовой группы – сигнал в области 51.15 м.д., углеродам бензольного кольца – сигналы при 126.89, 129.47, 135.66 и 148.03 м.д., четвертичному углероду, связанному с бензольным кольцом, – 37.65 м.д. соответственно. Сигнал углерода, связанного с гидропероксидной группой, проявляется в области 83.74 м.д.

*Моделирование структуры и ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектров гидропероксида I методами MP2/6-31G(d,p) и B3LYP/6-31G(d,p).*

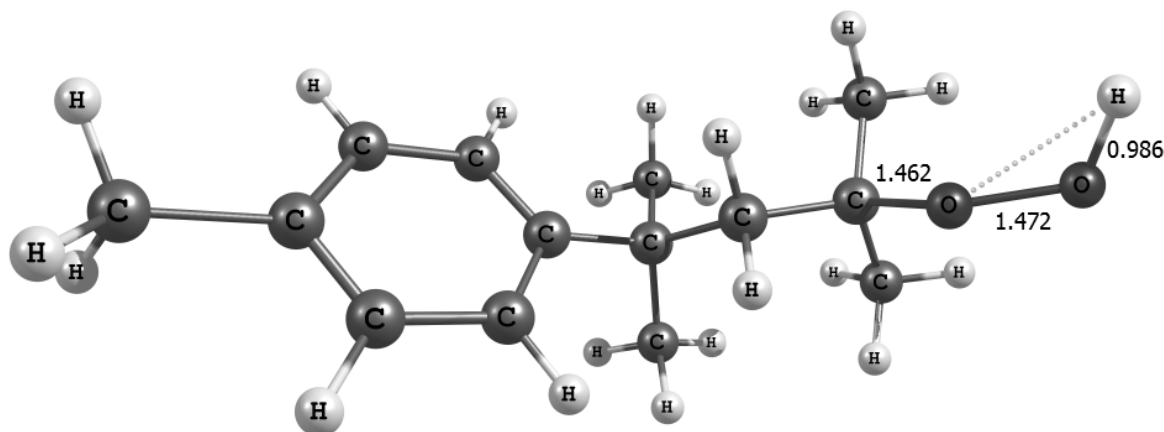
При моделировании  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров молекулы гидропероксида в первую очередь проведена оптимизация молекулярной геометрии объекта методами MP2 и B3LYP с базисным набором 6-31G(d,p). Основные параметры молекулярной геометрии гидропероксидного фрагмента, полученные для изолированной молекулы и с учетом растворителя (оптимизация в рамках PCM-модели), представлены в Таблице 1.

Пероксидная связь O-O является реакционным центром инициаторов данного типа, поэтому основное внимание уделялось характеристикам гидропероксидного фрагмента молекулы I, содержащего O-O связь. Параметры молекулярной геометрии CO-O-H фрагмента, рассчитанные в приближении MP2/6-31G(d,p) хорошо совпадают с экспериментальными данными для гидропероксида третичного бутила [9]. Учет в расчетах влияния растворителя не приводит к существенному изменению параметров молекулярной геометрии, но ведет к изменению распределения электронной плотности в молекуле гидропероксида, о чем свидетельствуют полученные значения зарядов на атомах гидропероксидного фрагмента и величина расчетного дипольного момента (Таблица 1).

**Таблица 1.** Параметры молекулярной геометрии и электронного строения CO-O-H-фрагмента молекулы гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила

параметр	Изолированная молекула		Ацетонитрил	
	MP2/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)	MP2/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)
$l_{\text{O-O}}$ , Å	1,472	1,456	1,472	1,455
$l_{\text{C-O}}$ , Å	1,459	1,465	1,462	1,468
$l_{\text{O-H}}$ , Å	0,970	0,971	0,986	0,986
$\angle \text{C-O}_1\text{-O}_2$ , °	108,6	110,0	108,9	110,2
$\angle \text{O}_1\text{-O}_2\text{-H}$ , °	98,2	99,9	99,3	100,8
$\angle \text{C-O}_1\text{-O}_2\text{-H}$ , °	112,4	109,1	112,8	110,9
$q(\text{C})$ , e	0,284	0,286	0,286	0,286
$q(\text{O}_1)$ , e	-0,404	-0,331	-0,432	-0,355
$q(\text{O}_2)$ , e	-0,376	-0,325	-0,413	-0,363
$q(\text{H})$ , e	0,369	0,331	0,423	0,382
$\mu$ , D	1,931	1,709	2,354	2,070

Расчет химических сдвигов ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  гидропероксида I выполнен методом GIAO в приближении изолированной частицы и с учетом растворителя в рамках модели PCM, которая позволяет учитывать неспецифическую сольватацию. В расчетах использовали равновесную геометрию гидропероксида, полученную методами MP2 и B3LYP с базисным набором 6-31G(d,p) с учетом растворителя – ацетонитрила (рис. 2).



**Рис. 2.** Равновесная конфигурация молекулы гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила, полученная методом MP2/6-31G(d,p)

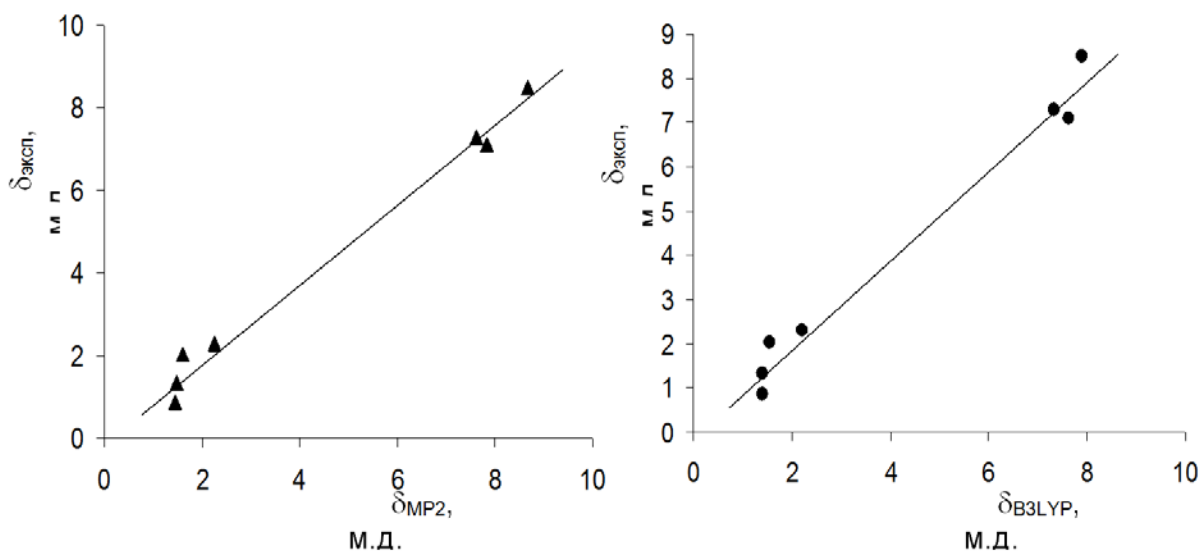
На основе полученных в результате расчета констант магнитного экранирования ( $\chi$ , м.д.) оценивали величины химических сдвигов ( $\delta$ , м.д.) ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в молекуле гидропероксида. В качестве стандарта использовали ТМС, для которого выполнены полная оптимизация молекулярной геометрии и расчет  $\chi$  с использованием одного и того же уровня теории и базисного набора. Величины химических сдвигов ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  находили как разницу констант магнитного экранирования соответствующих ядер ТМС и гидропероксида.

В приближении изолированной частицы рассчитанная величина  $\delta = 6.68$  м.д. (метод MP2) и  $\delta = 5.89$  м.д. (метод B3LYP) для протона гидропероксидной группы (CO-OH) отличается от экспериментального значения 8.51 м.д. Однако учет в расчете неспецифической сольватации приводит к лучшему, хотя и несколько завышенному (на 0.17 м.д.) результату в случае MP2 метода (Таблица 2). Учет сольватации приводит к увеличению величины  $\delta$  для B3LYP метода, но она все еще занижена на 0.6 м.д. по сравнению с экспериментальным значением.

**Таблица 2.** Величины химических сдвигов ( $\delta$ , м.д.) ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  группы CO-OH гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила

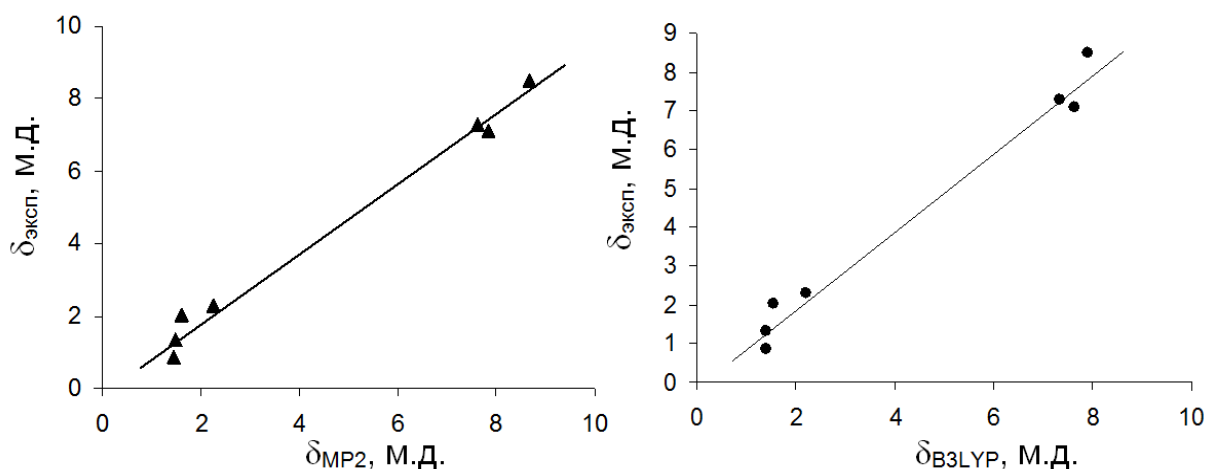
ядра	эксперимент	Изолированная молекула		Ацетонитрил	
		MP2/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)	MP2/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)
$^1\text{H}$	8,51	6,68	5,89	8,68	7,91
$^{13}\text{C}$	83,74	83,61	85,77	84,48	86,62

Наблюдается линейная корреляция между экспериментальными и рассчитанными с учетом влияния растворителя значениями  $\delta$  для ядер  $^1\text{H}$  гидропероксида в ацетонитриле (рис. 3).



**Рис. 3.** Соотношение между экспериментальными ( $\delta_{\text{эксп}}$ ) и расчетными ( $\delta_{\text{MP2}}$  и  $\delta_{\text{V3LYP}}$ ) параметрами ЯМР  $^1\text{H}$  спектра гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила в ацетонитриле

Между экспериментальными параметрами ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектра и расчетными значениями  $\delta_{\text{calc}}$  ядер  $^{13}\text{C}$  гидропероксида также наблюдается линейная корреляция (рис. 4).



**Рис. 4.** Соотношение между экспериментальными ( $\delta_{\text{эксп}}$ ) и расчетными ( $\delta_{\text{calc}}$ ) параметрами ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектра гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила в ацетонитриле

Полученные линейные зависимости (рис. 3 и 4) можно представить следующими уравнениями:

$$\text{ЯМР } ^{13}\text{C}: \quad \delta_{\text{эксп}} = (1,08 \pm 0,02)\delta_{\text{MP2}} - (3 \pm 1), \quad R = 0,9988$$

$$\delta_{\text{эксп}} = (1,04 \pm 0,02)\delta_{\text{V3LYP}} - (1 \pm 1), \quad R = 0,9981$$

$$\text{ЯМР } ^1\text{H}: \quad \delta_{\text{эксп}} = (0,97 \pm 0,03)\delta_{\text{MP2}} - (0,2 \pm 0,1), \quad R = 0,9922$$

$$\delta_{\text{експ}} = (1,01 \pm 0,03)\delta_{\text{ВЗЛР}} - (0,18 \pm 0,12), \quad R = 0,9905$$

В случае атома углерода группы CO-OH в приближении изолированной молекулы наблюдается небольшое завышение расчетного значения  $\delta$  по сравнению с экспериментом (Таблица 2) для приближения ВЗЛР  $\Delta\delta = 2.03$  м.д. Для MP2 метода получен более лучший результат:  $\Delta\delta$  составляет 0.13 м.д. Учет в расчете растворителя для  $\delta$  углерода группы CO-OH приводит к менее согласованным данным:  $\Delta\delta = 0.74$  м.д. для MP2 метода и  $\Delta\delta = 2.88$  м.д. в случае ВЗЛР метода. Однако в целом, сравнение экспериментального и расчетного спектра гидропероксида выявило лучшее совпадение параметров при использовании комбинации метода MP2 и приближения PCM. Наилучшее соответствие между экспериментальными значениями  $\delta$  и расчетными получено для углеродов метильных групп.

### Выводы

Выполнено комплексное исследование гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила методами экспериментальной ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии и молекулярного моделирования. Получена линейная корреляция между рассчитанными и экспериментальными величинами химических сдвигов ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в молекуле гидропероксида. Наилучшее согласование экспериментальных и рассчитанных величин получено методом MP2/6-31G(d,p) с учетом неспецифической сольватации в рамках модели поляризованного континуума.

### Список использованной литературы

1. Антоновский В.Л. Физическая химия органических пероксидов / В.Л. Антоновский, С.Л. Хурсан. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. — 391 с.
2. Кінаш Н.І. Синтез  $\gamma$ -арилвмісних пероксидів – похідних 2-метилпентану / Н.І. Кінаш, В.Б. Вострес // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». — 2003. — № 529. — С. 124–128.
3. Molecular modeling of aralkyl hydroperoxides homolysis / M.A. Turovsky, O.V. Raksha, I.O. Opeida [et al] // Oxidation Communications. — 2007. — V. 30. — P. 504–512.
4. Supramolecular decomposition of the aralkyl hydroperoxides in the presence of  $\text{Et}_4\text{NBr}$  / N.A. Turovskij, E.V. Raksha, Yu.V. Berestneva [et al]: in Polymer Products and Chemical Processes: techniques, analysis and applications / ed. by R.A. Pethrick, E.M. Pearce, and G.E. Zaikov. — Apple Academic Press, Inc. Toronto New Jersey, 2014. — 303 p.
5. Туровский Н.А. Комплексообразование гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила с бромидом тетрабутиламмония / Н.А. Туровский, Е.В. Ракша, Ю.В. Берестнева, М.Ю. Зубрицкий // ЖОХ. — 2014. — Т. 84. — С. 18.
6. Becke A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 98. — Iss. 7. — P. 5648.
7. Stephens P.J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields / P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch // J. Phys. Chem. — 1994. — Vol. 98. — Iss. 45. — P. 11623–11627.
8. Gaussian 03, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W.

Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

9. Wolinski K. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations / Wolinski K., Hinton J.F., Pulay P. // J. Am. Chem. Soc. — 1990. — Vol. 112(23). — P. 8251–8260.

10. Mennucci B. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries / B. Mennucci, J. Tomasi // J. Chem. Phys. — 1997. — Vol. 106. — P. 5151–5158.

11. New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution / M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, and V. Barone // J. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 117. — P. 43–54.

12. Косников А.Ю. Рентгеноструктурное и квантовохимическое исследование трет-бутилгидропероксида / А.Ю. Косников, В.Л. Антоновский, С.В. Линдемман [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. — 1989. — № 1. — С. 82–87.

Надійшла до редколегії 10.03.2014.

**О.В.Ракша, Ю.В.Берестнева, М.А. Туровський, М.Ю. Зубрицький КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЯМР  $^1\text{H}$  І  $^{13}\text{C}$  СПЕКТРІВ ГІДРОПЕРОКСИДУ 1,1,3-ТРИМЕТИЛ-3-(4-МЕТИЛФЕНІЛ)БУТИЛУ**

У рамках теорії функціоналу густини з використанням гібридного функціоналу B3LYP і теорії збурень Мюллера-Плессета другого порядку (MP2) з базисним набором 6-31G(d,p) методом GIAO розраховані хімічні зсуви ядер  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  гідропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл)бутилу. Виконано співставлення розрахованих і експериментальних величин. Найкраще відтворення експериментальних величин отримано методом MP2/6-31G(d,p) з урахуванням неспецифічної сольватації в рамках моделі поляризаційного континуума.

**Ключові слова:** гідропероксиди, ЯМР  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  спектроскопія, MP2, B3LYP, молекулярне моделювання

**E. V.Raksha, Yu. V.Berestneva, N. A.Turovskij, M. Yu.Zubritskij QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE 1,1,3-TRIMETHYL-3-(4-METHYL-PHENYL)BUTYL HYDROPEROXIDE NMR  $^1\text{H}$  AND  $^{13}\text{C}$  SPECTRA**

Molecular modeling of the peroxide bond homolytic cleavage and association processes of hydroperoxides is an additional source of information about the structural effects that accompany these reactions. One of the criteria for the selection of quantum chemical methods to study the hydroperoxides reactivity is a reproduction with sufficient accuracy of the NMR  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spectra. Calculations of nuclear shieldings of the 1,1,3-trimethyl-3-(4-methylphenyl)butyl hydroperoxide were performed by the GIAO method at various computational levels, including the density functional theory with the hybrid functional B3LYP and second order Muller-Plesset perturbation theory (MP2) with the 6-31G(d,p) basis set. All calculations were performed using the GAUSSIAN 03 software package. The chemical shift values ( $\delta$ , ppm) of the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclei in the hydroperoxide molecule were evaluated on the basis of calculated magnetic shielding constants. Tetramethylsilane (TMS) was used as a standard. The chemical shifts values of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  found as the difference of the magnetic shielding constants of the corresponding nuclei TMS and hydroperoxide. The comparison of the calculated and experimental solution data was carried out focusing on the agreement with spectral patterns and spectral trends. The best reproduction of experimental values was obtained by MP2/6-31G(d,p) method with the non-specific solvation accounting in the framework of the polarization continuum model.

**Keywords:** hydroperoxides, NMR  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spectroscopy, MP2, B3LYP, molecular modeling

**Ракша Елена Владимировна** – канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина; e-mail: elenaraksha@donnu.edu.ua

**Берестнева Юлия Васильевна** – аспирант кафедры физической химии, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина; e-mail: berestnevayuv@mail.ru

**Туровский Николай Антонович** – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры физической химии, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина; e-mail: n.turovskij@donnu.edu.ua

**Зубрицкий Михаил Юрьевич** – мл.науч.сотр. отдела супрамолекулярной химии, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк.