

Kvantnokemijski izračuni međudjelovanja diola i aldehida

Mendaš, Dora

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:683595>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dora Mendaš

KVANTNOKEMIJSKI IZRAČUNI MEĐUDJELOVANJA

DIOLA I ALDEHIDA

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, kolovoz 2023.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ



Dora Mendaš

KVANTNOKEMIJSKI IZRAČUNI MEĐUDJELOVANJA

DIOLA I ALDEHIDA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, kolovoz 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Dora Mendaš**

Predala je izraden završni rad dana: 5. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Robert Vianello, znanstveni savjetnik, Institut Ruđer Bošković,
Zagreb

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 8. rujna 2023.

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za fiziku na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Sveučilišta u Zagrebu.*

SAŽETAK

Primjenom programskog paketa „GAUSSIAN 09“, kvantnokemijskim izračunima ispitana su fizikalna i kemijska svojstva odabranih molekula aldehida i diola te određena energija i najpovoljnija geometrija njihovog međudjelovanja. Uz to, određen je doprinos vodikovih veza njihovoj reaktivnosti za 20 reakcijskih kompleksa koristeći teoriju funkcionalne gustoće (DFT) B3LYP (engl. Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr Hybrid Functionals) uz standardnu bazu funkcija 6-31+G(d). Ispitivanjem reaktanata u vodenoj otopini utvrđeno je da dioli formiraju strukturu s intramolekulskom vodikovom vezom između OH skupina, koja se održava i u kompleksima s aldehidima. Analizom različitih kompleksa utvrđeno je da su sustavi s jednom takvom vezom stabilniji od onih s dvije, što je povezano s povoljnijom vodikovom vezom između hidroksilnih skupina povoljnija od one između hidroksilne i karbonilne. Ispitivanje više molekula aldehida i diola ukazuje na optimalne vodikove veze s povoljnim udaljenostima i kutovima. Međutim, stvaranje reakcijskih kompleksa je endergoni proces, što znači da je potrebno dovesti energiju kako bi se ta interakcija uspostavila. Ova energija nije samo rezultat elektronskih svojstava, već i steričkih zahtjeva oba sudionika. Na kraju, razmotrena je veza između sposobnosti stvaranja vodikovih veza i uspješnosti konverzije aldehida i diola u cikličke acetale i molekulu vode.

Ključne riječi: aldehyd, diol, kvantnokemijski izračuni, računalna kemija

ABSTRACT

Quantum chemical calculations within the "GAUSSIAN 09" program were employed to evaluate physical and chemical properties of selected aldehyde and diol molecules, and to elucidate the energy and the most stable geometry of their interaction. Through this, the contribution of hydrogen bonds to their reactivity was determined for 20 reaction complexes using the B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) Density Functional Theory (DFT) hybrid functional with the standard 6-31+G(d) basis set. Additionally, the contribution of hydrogen bonds to their reactivity was determined for 20 reaction complexes using Density Functional Theory (DFT) with the B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr Hybrid Functionals) functional and the standard 6-31+G(d) basis set. By examining reactants in an aqueous solution, it was established that diols adopt a structure with an intramolecular hydrogen bond between the OH groups, which is also maintained in complexes with aldehydes. Analysis of various complexes revealed that systems with a single hydrogen bond are more stable than those with two, a phenomenon linked to the more favorable hydrogen bonding between hydroxyl groups compared to that between hydroxyl and carbonyl groups. Examination of multiple aldehyde and diol molecules indicated optimal hydrogen bonds with favorable distances and angles. However, the formation of reaction complexes is an endergonic process, requiring an input of energy to establish this interaction. This energy is influenced not only by electronic properties but also by the steric requirements of both reactants. Lastly, the connection between the capacity to form hydrogen bonds and the success of the conversion of aldehydes and diols into cyclic acetals and water molecules was considered.

Key words: aldehyde, diol, quantum chemical calculations, computational chemistry

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Aldehidi.....	2
2.1.1. Fizikalna svojstva aldehida.....	3
2.1.2. Kemijska svojstva aldehida	4
2.1.3. Sinteza aldehida	4
2.2. Alkoholi i fenoli.....	6
2.2.1. Fizikalna svojstva alkohola	8
2.2.2. Kemijska svojstva alkohola	10
2.2.3. Sinteza alkohola	11
2.3. Računalna kemija.....	13
2.3.1. Hartree-Fock metoda.....	14
2.3.2. DFT metode.....	15
3. Kvantnokemijski izračuni	17
4. Rezultati i rasprava	18
4.1. Energije osnovnog stanja molekula diola i aldehida (Hartree)	18
4.2. Energije interakcije aldehida i diola – vodikova veza	21
5. Zaključak.....	36
6. Popis simbola	37
7. Literatura.....	38

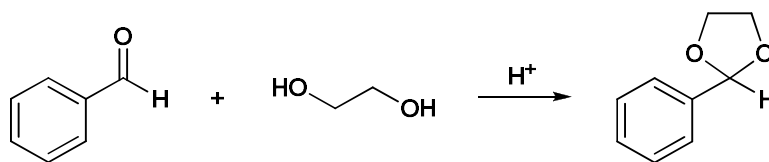
1. UVOD

Računalna kemija, također poznata i kao molekularno modeliranje, set je tehnika koje služe za istraživanje kemijskih problema na računalu. Najčešće računalno rješavani problemi su precizne geometrije molekula, kutovi i duljine veza, energije molekula i prijelaznih stanja, kemijska reaktivnost, fizikalna svojstva tvari te se mogu izračunati IR, UV i NMR spektri kao i brojni drugi spektroskopski parametri kako bi se olakšala identifikacija nepoznate molekule. Kroz dva desetljeća molekularno modeliranje pojavilo se kao održiv i moćan pristup kemiji. Kvantnokemijski proračuni danas se široko koriste u zamjenu za taktilne modele za vizualizaciju molekularnog oblika i kvantificiranje steričkih zahtjeva. Kvantnokemijski proračuni, jednom novost, i dalje igraju sve veću ulogu u kemijskim istraživanjima i podučavanju. Oni nude pravu mogućnost nadopune eksperimenta kao sredstvo za otkrivanje i istraživanje nove kemije. Postoje temeljni razlozi iza povećane uporabe izračuna, posebno kvantnokemijskih proračuna, među kemičarima. Najvažnije teorije, među kojima se molekularna ravnotežna geometrija i reakcijska energija mogu dobiti sa dovoljnom točnošću da bi se zapravo mogle koristiti.[1], [2]

Razumijevanje kemije alkohola važno je za razumijevanje funkcioniranja bioloških sustava koji uključuju raznovrsne tvari s hidroksilnim skupinama. OH skupina vezana za ugljikov lanac često dramatično mijenja fizikalna svojstva i pruža mjesto za kemijski napad.[3]

U kemijskoj industriji aldehidi se koriste kao otapala ili kao reaktanti u sintezama drugih spojeva, u kućanstvu kao pojačivači okusa, dodaci lijekovima i drugim proizvodima. Iako se formaldehid, odnosno formaldehidna otopina koristi za očuvanje bioloških preparata i sprječava njihovo raspadanje koagulacijom bjelancevina, ipak većina od 4 milijarde kilograma proizvedenog formaldehida godišnje koristi se za proizvodnju Bakelita.[4], [5]

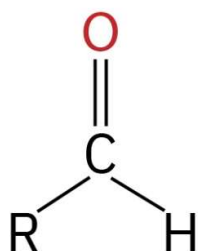
Međusobnom reakcijom aldehida i alkohola mogu nastati različiti produkti poluacetalata, acetalata i cikličkih acetalata procesom nukleofilne supstitucije. Primjer jedne takve reakcije je kondenzacija benzaldehida i 1,2-etilendiola u kiselim uvjetima pri čemu nastaje 2-fenil-1,3-dioksolan, koji se koristi u sredstvima za čišćenje u kućanstvu:



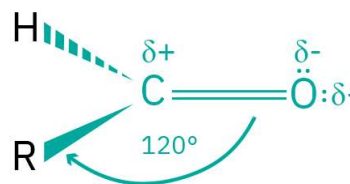
2. OPĆI DIO

2.1. Aldehidi

Aldehidi (slika 1.) su spojevi kojima je karakteristična karbonilna skupina (C=O), jedna alkilna ili arilna skupina i jedan formilni vodikov atom, čime se razlikuju od srodnih ketona koji s obje strane karbonilne skupine imaju alkilnu ili arilnu skupinu. Ugljikov atom karbonilne skupine je sp² hibridiziran te su valentni kutovi veza u pravilu bliski 120°, dok nehibridizirana p orbitala formira polariziranu π vezu s kisikom (slika 2.).[4]



Slika 1. Opća formula aldehida [5]



Slika 2. Polarnost karbonilne veze [5]

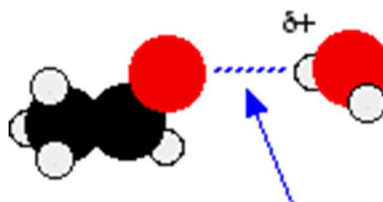
Aldehidi predstavljaju vrlo važnu klasu organskih spojeva te nalaze brojne primjene u različitim aspektima kemijske i farmaceutske industrije. Primjerice, jedna od njihovih najučestalijih primjena je u proizvodnji parfema, gdje imaju važnu ulogu u psihofiziološkim aktivnostima ljudskog mozga. U tom kontekstu, aldehidi se dodaju u parfeme u svrhu poboljšavanja spektra mirisnih nijansi kao što su mirisi raznih voća, npr. jabuke i ananasa, vanilije, badema, mente, cimeta, i dr.[6]

Aldehidi su identificirani kao reaktivni metaboliti lijekova i s vremenom se pojavila sumnja na njihovo ometanje razvoja lijekova u kasnijim stadijima. Biološki sustavi u organizmu razvili su brojne enzime za metaboliziranje CHO skupine, odnosno za razgradnju i deaktivaciju štetnih aldehida. U području kemijske biologije, aldehidi pronalaze sve veću upotrebu kao molekule markeri, posebno za biološke mete za koje do danas nisu identificirani neki drugi ligandi. Aldehidi su sve više korišteni kao kovalentne sonde u svrhu senzora za aminokiselinske ostatke lizina u strukturi proteina.[7]

2.1.1. Fizikalna svojstva aldehida

Metanal je plin (vrelište -21°C), a etanal ima vrelište od $+21^{\circ}\text{C}$. To znači da etanal vrije pri temperaturi blizu sobne (25°C). Ostali aldehidi i ketoni su kapljevine, s vrelištima koja rastu kako molekule postaju veće. Temperatura vrenja određena je snagom međumolekulskih sila od kojih je bitno naglasiti vodikovu vezu (slika 3.), ali i Van der Waalsove interakcije:

- **Van der Waalsove disperzijske sile** - što su molekule aldehida duže i s većm brojem elektroma ove privlačne sile postaju jače jer se povećava veličina privremenih dipola koji se stvaraju. Zbog toga vrelišta rastu kako broj ugljikovih atoma u lancima raste - bez obzira radi li se o aldehydima ili ketonima
- **Van der Waalsove dipol-dipolne privlačne sile** – sve molekule aldehida su polarne zbog prisutnosti ugljik-kisik dvostruke veze. Osim disperzijskih sila, također će biti privlačnih sila između trajnih dipola na susjednim molekulama. To znači da će vrelišta biti viša nego kod slično velikih ugljikovodika, koji imaju samo disperzijske sile.

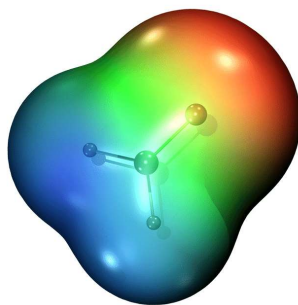


Slika 3. Prikaz vodikove veze između etanala i molekule H_2O .

Male molekule aldehida su slobodno topljive u vodi, ali topljivost opada porastom duljine lanca. Na primjer, metanal i etanal, uobičajene manje molekule aldehida, miješaju se s vodom u svim omjerima. Razlog topljivosti je taj što, iako aldehidi ne mogu stvarati vodikove veze međusobno, što aldehide čini akceptorima vodikove veze te mogu stvarati vodikove veze s molekulama vode. Jedan od blago pozitivnih vodikovih atoma u molekuli vode može biti dovoljno privučen prema jednom od usamljenih parova na kisikovom atomu aldehida kako bi se stvorila vodikova veza.[8]

2.1.2. Kemijska svojstva aldehida

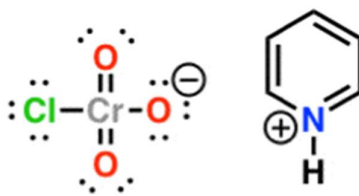
Dvostruke veze u alkenkim spojevima i dvostruke veze u karbonilnim grupama *izuzetno* se razlikuju po reaktivnosti. C=C veza je manje reaktivna zbog elektronegativnosti C=O veze koja je posljedica prisutnosti kisika i njegovih dvaju usamljenih parova elektrona. Usljed veće elektronegativnosti kisikovog u odnosu na ugljikov atom (slika 4.), posljedična polariziranost karbonilne skupine doprinosi reaktivnosti aldehida zbog pozitivno polariziranog ugljikovog atoma koji se ponaša kao elektrofil i negativno polariziranog kisika koji se ponaša kao nukleofil.[9]



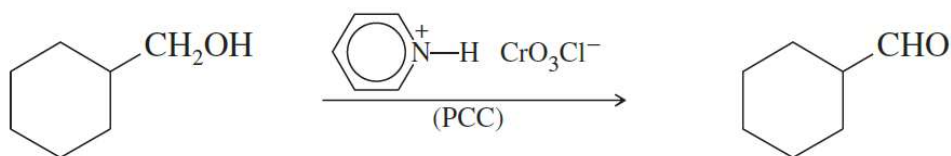
Slika 4. Mapa elektrostatskog potencijala molekule formaldehida. Crvena boja označava područja negativnog naboja, a plava pozitivnog, dok zelena boja ukazuje na područja bez izraženog naboja.

2.1.3. Sinteza aldehida

Aldehidi se najčešće priređuju oksidacijom iz odgovarajućih alkohola. Kada je potreban karbonilni spoj koristi se Grignardov reagens u sintezi s alkoholom točne strukture, koji ga oksidira do konačnog produkta. Oksidacijom primarnih alkohola potrebno je biti na oprezu koje se oksidacijsko sredstvo koristi kako bi se izbjegla daljnja oksidacija do karboksilne kiseline. Jedno takvo oksidacijsko sredstvo je piridinijev klorokromat, PCC (slika 5.). PCC oksidaciju zaustavlja na produktu aldehidu i omogućuje visoka reakcijska iskorištenja.



Slika 5. Piridinijev klorokromat



Aldehidi se mogu dobiti i reakcijama hidratacije alkena - antimarkovnikovljevim dodavanjem hidroksilne skupine alkinu. Dodavanjem hidroksilne skupine molekuli alkena uzrokuje se tautomerizacija koja naknadno formira karbonilnu skupinu. To se može postići reakcijama hidroboracije i oksidacije.

Redukcijom kiselinskog klorida pomoću hidrida, na primjer litijevim hidridima, također je jedan od načina za dobivanje aldehida kao i redukcijom molekula koje sadrže nitrilnu skupinu.[10]

Ozonoliza alkena je također jedan od načina za dobivanje aldehida obzirom da je iskorištenje reakcije zadovoljavajuće. Reakcija se odvija cijepanjem dvostruke veze na mjestu koje dolazi do formiranja aldehidne skupine, a proces ima svoje prednosti u činjenici da je iz nesimetrično-supstituiranih alkena istodobno moguće prirediti različite aldehide, odnosno ketone.[11]



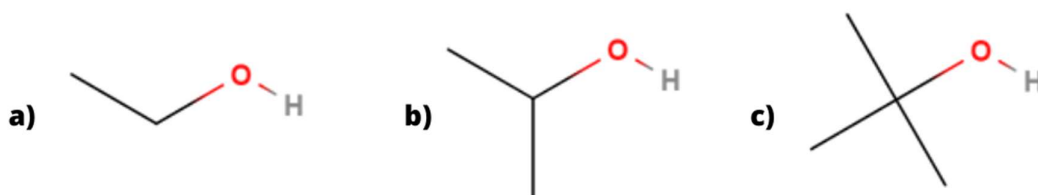
2.2. Alkoholi i fenoli

Alkoholi su organski spojevi koji sadrže jednu ili više hidroksilnih skupina (R-OH) koje zamjenjuju atome vodika duž ugljikovog lanca. Ime također potječe od imena alkana dodavanjem završnog "ol" (za alkohol), na primjer etanol (slika 6.). Opća formula za alkohol može se zapisati kao R—OH, gdje R predstavlja ugljikovodik, alkanski dio molekule i naziva se alkilna skupina.



Slika 6. Struktura alkohola etanola

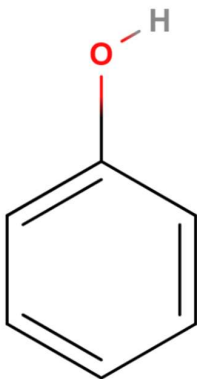
Alkohole dijelimo na primarne, sekundarne i tercijarne (slika 7.) ovisno o broju drugih ugljikovih atoma ili dodatnih funkcionalnih skupina vezanih na karbinolni ugljik. Jedan ugljikov atom vezan na karbinolni ugljik čini primarni alkohol, dva sekundarni i tri tercijarni.



Slika 7. Strukture primarnog (a), sekundarnog (b) i tercijarnog (c) alkohola

Spojevi u kojima je hidroksilna skupina vezana uz aromatski prsten nazivaju se fenoli (slika 8.). Kemijsko ponašanje fenola razlikuje se u nekim aspektima od ponašanja alkohola, pa je stoga razumno da ih tretiramo kao sličnu, ali karakteristično različitu skupinu.

Slična razlika u reaktivnosti primijećena je pri usporedbi aril halida, poput bromobenzena, s alkil halidima, kao što su butil bromid i tert-butil klorid. Na taj način, nukleofilna zamjena i eliminacijske reakcije bile su česte kod alkil halida, ali rijetke kod aril halida. Ova razlika se prenosi i pri usporedbi alkohola i fenola, tako da se u svrhe praktične primjene zamjena i/ili eliminacija fenolne hidroksilne skupine ne javljaju.[12]

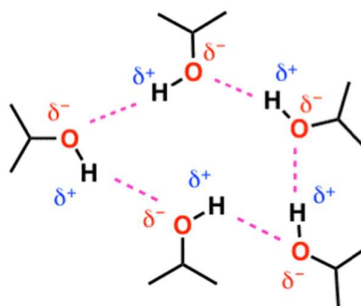


Slika 8. Struktura fenola

2.2.1. Fizikalna svojstva alkohola

Većina uobičajenih alkohola, do oko 11 ili 12 atoma ugljika, su tekućine na sobnoj temperaturi. Viši alkoholi, od butanola do dekanola, donekle su viskozni, a dio visoko razgranatih izomera su krutine na sobnoj temperaturi.

Usljed razlika u njihovim elektronegativnostima, 3,5 za kisik i 2,2 za vodik, znatno veća elektronegativnost kisika dovodi do privlačenja veznih elektrona iz kemijske veze s vodikom što rezultira jakom polariziranošću veze prema atomu kisika, drugim riječima O-H veza izuzetno je jak dipol. Budući da se suprotni naboji privlače, parcijalno negativno nabijeni atomi kisika hidroksilne skupine jedne molekule stvarat će vodikovu vezu sa parcijalno pozitivnim atomom vodika hidroksilne skupine druge molekule pri čemu svaka hidroksilna skupina može istodobno djelovati i kao donator i kao akceptor vodikove veze (slika 9). [13]



Slika 9. Vodikove veze između molekula alkohola

Rezultat formiranja vodikove veze jest više vrelište molekula alkohola od pripadnih alkana i odlična topljivost u vodi u usporedbi s drugim organskim molekulama. Vrelište alkohola ovisi o molekularnoj masi i obliku molekule, što znači da će molekule s višim brojem ugljikovih atoma imati više vrelište radi sve izraženijih Van der Waalsovih interakcija koje u tom slučaju dodatno stabiliziraju molekulu te joj povisuju vrelište.[14]

Vodikove veze kod alkohola omogućavaju mješljivost s vodom i drugim polarnim otapalima upravo zbog hidrofilne hidroksilne skupine, dok je alkilni dio molekule hidrofoban te se ponaša kao alkan. Povećanje alkilnog dijela molekule rezultira manje hidrofilnim alkoholom, ali pridonosi njegovoj topljivosti u nepolarnim organskim molekulama, stoga se

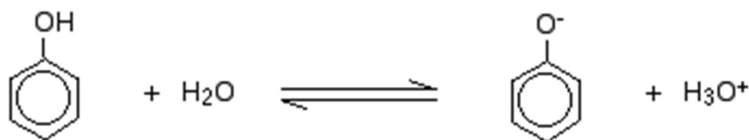
značajne količine ionskih spojeva mogu otapati samo u nekim nižim alkoholima. Općenito vrijedi da svaka hidroksilna skupina ili druga skupina koja u strukturi ima do četiri dodatna atoma ugljika može stvarati vodikove veze u vodi kao otapalu.

Poput hidroksilnog protona vode, hidroksilni proton alkohola ponaša se kao slaba kiselina. U prisutnosti jake baze hidroksilni proton odvaja se od alkohola te nastaje alkoksidni ion (slika 10.). Kiselošć alkohola uvelike varira od alkohola koji su kiseli otprilike kao i voda do onih koji su, u pravilu, puno manje kiseli. Što je stupanj supstitucije alkilnim grupama veći kiselost je slabija zbog otežanog otapanja i slabije hidratacije alkoksidnog iona, smanjujući time njegovu stabilnost i gurajući ravnotežu disocijacije u smjeru ka nedisociranim inicijalnim reaktantima.



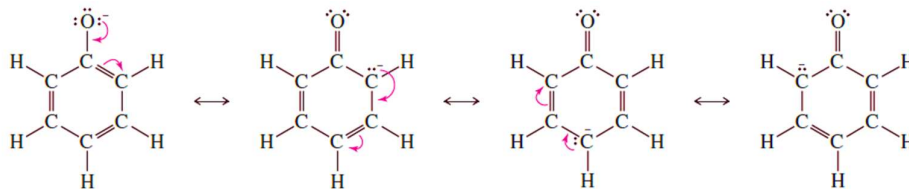
Slika 10. Shematski prikaz alkoksidnog iona[15]

Iako su jače od analognih alkilnih alkohola, fenoli su također slabe kiseline te je ravnoteža reakcije disocijacije pomaknuta u lijevo.



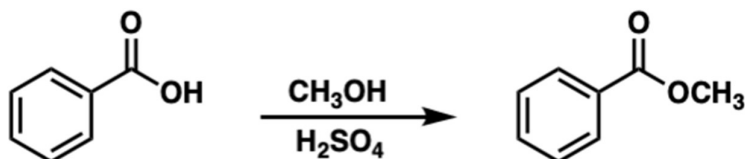
No i dalje mogu izgubiti vodikov ion pošto fenoksidnom ionu negativni naboj nije ograničen samo na atom kisika već je delokaliziran preko atoma kisika i tri atoma ugljika u prstenu što čini ion stabilnijim nego kada bi negativan naboj ostao samo na atomu kisika. Upravo je navedeno uzrok veće kiselosti fenola u odnosu na odgovarajuće alkilne alkohole.

Velik dio negativnog naboja u rezonantnom hibridu ipak se i dalje nalazi na atomu kisika, budući da je najelektronegativniji od četiri atoma koji dijele naboj te takva rezonantna struktura očuvava aromatski karakter fenilnog prstena.[16]



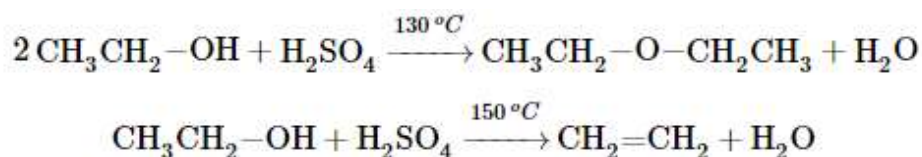
2.2.2. Kemijska svojstva alkohola

Alkoholi su reaktivne molekule i mogu stupiti u reakciju s polarnim i ionskim reagensima. Jedna od tipičnih i industrijski važnih reakcija je proces esterifikacije s karboksilnim kiselinama u prisutnosti koncentrirane sumporne kiseline, što predstavlja reverzibilan proces:

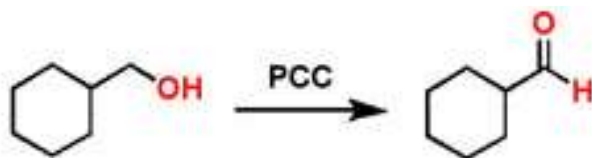


Dodatno, alkoholi mogu sudjelovati i u ekvivalentnoj reakciji s fosforim halogenidima dajući alkil-halogenide i vodu kao produkte.

Reakcijom dviju molekula alkohola uz sumpornu kiselinu, koje služi kao dehidratacijsko sredstvo, pri 130°C dobije se molekula etera koja odgovara početnim molekulama, npr. kada reagiraju dvije molekule etanola pri danim uvjetima dobit će se dietil-eter. U slučaju reakcije molekule alkohola s koncentriranom sumpornom kiselinom pri većoj temperaturi od 130°C kao produkt se dobije molekula alkena koja odgovara početnoj molekuli alkohola, npr. etanol će dati u takvoj reakciji eten. Ovakve reakcije se također zovu dehidratacije alkohola budući da kao produkt uz odgovarajuću molekulu estera ili alkena daju i vodu.



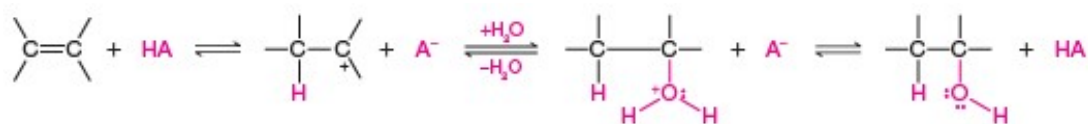
Oksidacija alkohola jakim oksidansima, kao što su $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ili $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dobiju se odgovarajuće karboksilne kiseline i ketoni. Jakim oksidacijskim sredstvima primarne alkohole moguće je oksidirati do odgovarajuće karboksilne kiseline, sekundarni alkohole do ketona, dok se tercijarni alkoholi ne mogu oksidirati budući da ne posjeduju C-H veze te bi se trebala prekinuti C-C veza da bi došlo do oksidacije. Oksidacijom primarnih alkohola može se dobiti kao produkt i aldehyd koristeći slabo oksidacijsko sredstvo kao što je piridin klorokromat (PCC).[17]



Redukcija alkohola jako je rijetka pojava no, uz primjerene reakcijske i katalitičke uvjete, može se ostvariti dehidracijom do alkena te hidrogeniranjem do odgovarajućeg alkana.

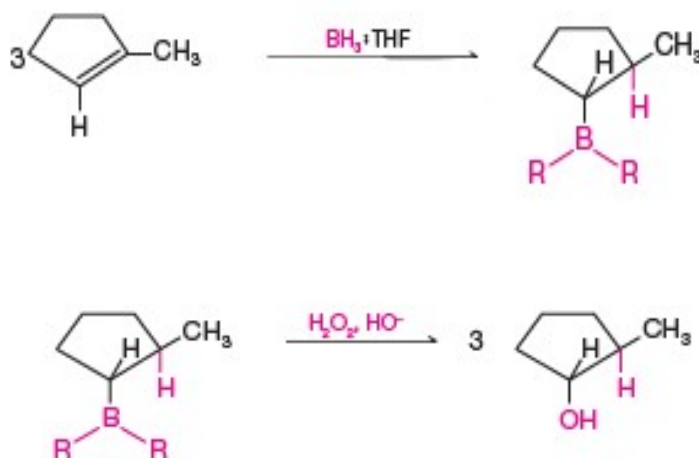
2.2.3. Sinteza alkohola

Alkoholi se mogu sintetizirati iz alkena pomoću kiseline, redukcijom aldehida i karboksilnih kiselina, oksidacijom borhidridima i reakcijom oksimerkuracije – demerkuracije.

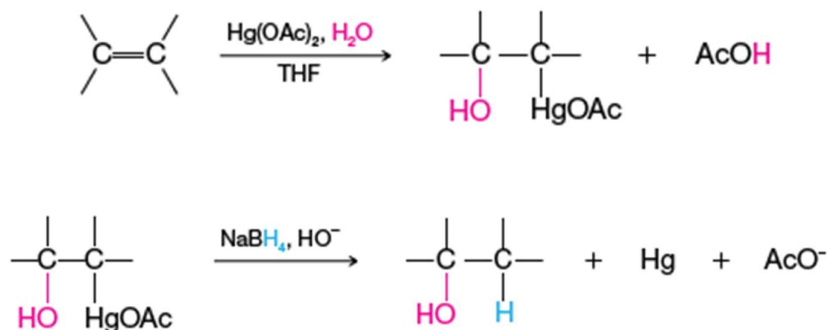


Reakcija adicije ide po Markovnikovljevom pravilu i reverzibilna je. Ograničena je sintetska upotreba jer se karbokation nastao u prvom koraku reakcije može interno stabilizirati migracijom hidrida ili alkana, stoga može se dobiti mješavina izomernih produkata alkohola.

Alken u reakciji s borhidridima ili diboranom daje produkt alkilboran koji oksidacijom i hidrolizom pomoću vodikovog peroksida i baze daje kao produkt alkohol.



Reakcijom alkana i $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ u vodi i tetrahidrofuranu daju produkt koji se reducira natrij borhidridom (NaBH_4) do alkohola.



Primarni i sekundarni alkoholi mogu se dobiti redukcijom pomoću natrij borhidrida iz aldehida i ketona, dok je za karboksilne kiseline, i njezine derivate, potreban litijev aluminijev hidrid (LiAlH_4) budući da je za njih potreban jači reducens od NaBH_4 . [18]

2.3. Računalna kemija

Izraz „računalna kemija“ koristi se kada je određena matematička metoda dovoljno dobro razvijena da se može automatizirati za implementaciju na računalu. Vrlo malo aspekata kemije se može točno izračunati, no gotovo svaki aspekt kemije opisan je u kvantitativnoj ili približno kvantitativnoj računalnoj shemi.[19]

Računalna kemija grana je teorijske kemije koja koristi kombinaciju matematičkih modela i temeljne zakone fizike kako bi proučavala procese od kemijskog značaja. Za razliku od teorijske kemije, u primarnom fokusu molekuskog modeliranja nije razvoj novih teorijskih metoda, nego rješavanje konkretnih kemijskih problema putem različitih molekulkih izračuna i simulacija. Stoga je računalna kemija pronašla važno mjesto u nekoliko različitih domena: i) kao podrška eksperimentalnim metodama u tumačenju dobivenih rezultata; ii) za modeliranje procesa i svojstava molekula koji su nedostupni, teško izvedivi ili opasni u eksperimentalnim uvjetima; iii) za simuliranje ponašanja molekula u prirodnom okruženju te iv) u izgradnji modela za predviđanje aktivnosti molekula.

U modernim znanstvenim istraživanjima računala se koriste za dva ključna zadatka: izvođenje numerički intenzivnih izračuna i analizu velikih količina podataka. Numerički intenzivni zadaci uključuju simuliranje ponašanja stvarnog svijeta putem računalnih modela različite sofisticiranosti. Glavni izazov u takvim simulacijama leži u višeskalnoj prirodi stvarnih problema, koja obuhvaća dimenzije od subnanometarskih do milimetarskih ($10^{-10} - 10^{-3}$) u prostoru i od femto- do milisekundskih ($10^{-15} - 10^{-3}$) u vremenskoj domeni.

Molekule se tradicionalno smatraju "sastavljenima" od atoma - nabijenih čestica koje uključuju pozitivne jezgre i negativne elektrone. Coulombova interakcija između tih nabijenih čestica igra ključnu ulogu u kemijskim pojavama. Teorijska kemija pomaže u rješavanju različitih problema, poput određivanja stabilnih geometrijskih rasporeda jezgara u molekulama, relativnih energija, svojstava (kao što su dipolni moment, polarizabilnost, konstante sprega u NMR-u itd.), brzine prelaska jedne stabilne molekule u drugu, ovisnosti o vremenu u molekularnoj strukturi i svojstvima te interakcijama različitih molekula.

Kako bi se adekvatno opisao sustav koji se proučava potrebno je odgovoriti na četiri osnovna pitanja:

1. Opis sustava: Koje su temeljne jedinice (čestice) koje se modeliraju i koliko ih ima?
Npr. ako su osnovne građevne jedinice atomi, moguće je opisati molekulsku strukturu, ali ne i raspodjelu elektrona.
2. Početni uvjeti: Gdje se čestice nalaze i koje su njihove brzine?
Potrebno je definirati fazni prostor, tj. sve moguće vrijednosti položaja i brzina svih čestica. S obzirom na to da je fazni prostor iznimno velik, najčešće se ograničava definiranjem početnih uvjeta.
3. Interakcije: Koji je matematički oblik za sile koje djeluju između čestica?
4. Dinamička jednadžba: Koji je matematički oblik za opis razvoja sustava u vremenu?[20]

2.3.1. Hartree-Fock metoda

Hartree-Fock (HF) metoda temelji se na elektronskoj strukturi, a za rješavanje Schrödingerove jednadžbe ne koristi eksperimentalne podatke, također poznata kao „ab initio“ metoda. Osnova HF teorije temelji se na činjenici da se jedan elektron kreće u prosječnom polju svih ostalih elektrona. Svaki elektron opisan je svojom orbitalom, a ukupna valna funkcija dana je kao njihov produkt. Najbolji skup orbitala određuje se varijacijskim principom, odnosno pronalazi se najbolji skup HF orbitala koji daje najmanju energiju uz pretpostavku da je valna funkcija opisana jednom Slaterovom determinantom.

Uzimajući u obzir da su molekule predmet proučavanja za koje se želi riješiti elektronska Schrödingerova jednadžba, jednoelektronske valne funkcije su molekulske orbitale. Svaka molekulska orbitala može se zapisati kao umnožak prostorne orbitale (ovisi o tri prostorne koordinate) i spinske funkcije (α ili β): $\Psi(x,y,z)\alpha(\omega)$ i $\Psi(x,y,z)\beta(\omega)$. Takva jednoelektronska funkcija naziva se spin-orbitala: $\phi(x,y,z,\omega)$. Za općeniti slučaj od N elektrona i N spin-orbitala Slaterova determinanta ima oblik:

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1)$$

Oblik dobivene molekulske orbitale (točnije kvadrat) opisuje vjerojatnost nalaženja jednog elektrona pri čemu je uključeno privlačenje s jezgrama i *prosječno* odbijanje sa svim ostalim elektronima. S obzirom na to da je svaki elektron opisan na isti način, relativno prema ostalim elektronima, HF jednadžbe ovise o vlastitim rješenjima i rješavaju se iterativnim postupkom. Važno je za naglasiti da ukupna energija dobivena HF metodom ne može biti egzaktna s obzirom da se odbijanje elektrona sa svim ostalim elektronima računa kao prosjek.[20]

2.3.2. DFT metode

Temelj za teoriju funkcionalne gustoće (engl. *Density Functional Theory*, DFT) je dokaz Hohenberg-a i Kohn-a da je energija elektrona u osnovnom stanju potpuno određena elektronskom gustoćom. Temelj za korištenje DFT metoda u računalnoj kemiji jest uvođenje orbitala što su predložili Kohn i Sham. Glavna mana u modelima bez orbitala je loša reprezentacija kinetičke energije, a ideja Kohn-Shamovog (KS) modela je podjela funkcionala kinetičke energije na dva dijela: jedan koji se može točno izračunati i drugi manji korektivni član.

Razmatranjem jednadžbe (2):

$$\mathbf{H}_\lambda = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ext}(\lambda) + \lambda \mathbf{V}_{ee} \quad (2)$$

vanjski potencijalni operator V_{ext} jednak je V_{ne} kada je $\lambda = 1$, a za slučaj $0 < \lambda < 1$, $V_{ext}(\lambda)$ može se ugoditi tako da daje istu gustoću kao za $\lambda = 1$ (realni sustav), $\lambda = 0$ (hipotetski sustav u kojem nema interakcije između elektrona) i sve preostale međuvrijednosti.

Za $\lambda = 0$, elektroni nisu u interakciji pa vrijedi da je $\lambda V_{ee} = 0$, a točno rješenje Schrödingerove jednačbe dano je kao Slaterova determinanta sastavljena od (molekulskih) orbitala, ϕ_i , dok se funkcional egzaktne kinetičke energije može zapisati kao:

$$T_S = \sum_{i=1}^{N_{elec}} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (3)$$

S obzirom na to da $\lambda = 1$ uključuje interagirajuće elektrone, kinetička energija izračunata iz Slaterove determinante, T_S , predstavlja aproksimaciju prave kinetičke energije, ali uz značajno poboljšanje u odnosu na Thomas-Fermijevu jednačbu za jednolični elektronski plin.

DFT metode međusobno se razlikuju prema obliku funkcionala za izmjensko-korelacijsku energiju. Točan oblik funkcionala nije moguće odrediti, osim za posebne slučajeve poput jednoličnog elektronskog plina. Izmjensko-korelacijski funkcionali imaju, analogno drugim (djelomično) empirijskim metodama, matematički oblik koji sadrži parametre. Parametri se mogu odrediti teorijski, ispunjavanjem određenih kriterija koje prikladan funkcional mora imati, ili empirijski, ugađanjem s eksperimentalnim podacima. Prikladnost funkcionala često ovisi o sustavu i analiziranim svojstvima. Neki funkcionali su dobri za opis izoliranih molekula, drugi za periodičke sustave, treći za NMR kemijske pomake, itd. Prednost DFT metoda jest računalna zahtjevnost otprilike jednaka kao HF metode, ali zbog uključene korelacije DFT metode daju bolje rezultate.[20]

3. Kvantnokemijski izračuni

Cilj ovog rada je kvantnokemijskim izračunima odrediti je li uspostavljanje vodikove veze između molekula diola i aldehida ključni korak njihovog stupanja u reakciju. Svi izračuni obavljani su na Zavodu za fiziku Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije te izvršeni u programskom paketu „GAUSSIAN 09“, uporabom teorije funkcionalne gustoće B3LYP (engl. Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr Hybrid Functionals) za određivanje Gibbsove interakcijske energije, uz standardnu bazu funkcija 6-31+G(d). Za čitanje izlaznih datoteka i vizualizaciju dobivenih rezultata korišteno je grafičko sučelje GaussView 6.0.

Izračuni su napravljeni za metandiol, etan-1,2-diol, propan-1,3-diol, *cis*-eten-1,2-diol i *o*-hidroksifenol te formaldehid, acetaldehid, cikloheksanal i benzaldehid, kao i za najstabilnije strukture njihovih dimera. Pri izboru molekula obratili smo pažnju na reprezentativan skup raznorodnih kemijskih spojeva koji uključuju nezasićene i aromatske diole te alifatske diole s promjenjivom udaljenošću OH skupina, a kako bi se time dozvolila mogućnost ostvarivanja intramolekulskih, ali i dvostrukih intermolekulskog vodikovih veza s aldehydima. Sa strane aldehida, odabrani su najmanji aldehid (formaldehid), njegovi najjednostavniji alkilni (acetaldehid) i arilni (benzaldehyd) derivati te cikloheksilni derivat kao zasićeni analog benzaldehidu po broju C-atoma.

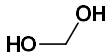
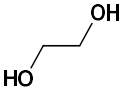
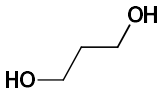

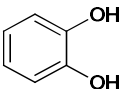
Svaki kvantnokemijski izračun sastoji se od optimizacije geometrije ispitivanog sustava te pronalaska najstabilnije strukture po kriteriju najniže energije. Na tako određenoj strukturi, izračuna se ukupna elektronska energija koju sustav ima na temperaturi od 0 K te napravi frekvencijska analiza normalnih načina vibriranja kako bi se odredile korekcije za termodinamičke veličine pri sobnoj temperaturi (298,15 K) i normalnom tlaku (1 atm). Zbrojem ukupne elektronske energije i termičkih korekcija dobiva se ukupna Gibbsova energija sustava, koja se onda koristi u procjeni Gibbsovih energija interakcija među odabranim diolima i aldehydima na način da se od tako dobivene energije interagirajućeg dimera oduzmu energije oba izolirana reaktanta. Dobivena energija izražena je u atomskim jedinicama (Hartree) te se ona množi s faktorom 627,5 kako bi se dobivene vrijednosti preračunale prema uobičajenoj termodinamičkoj veličini kcal/mol.

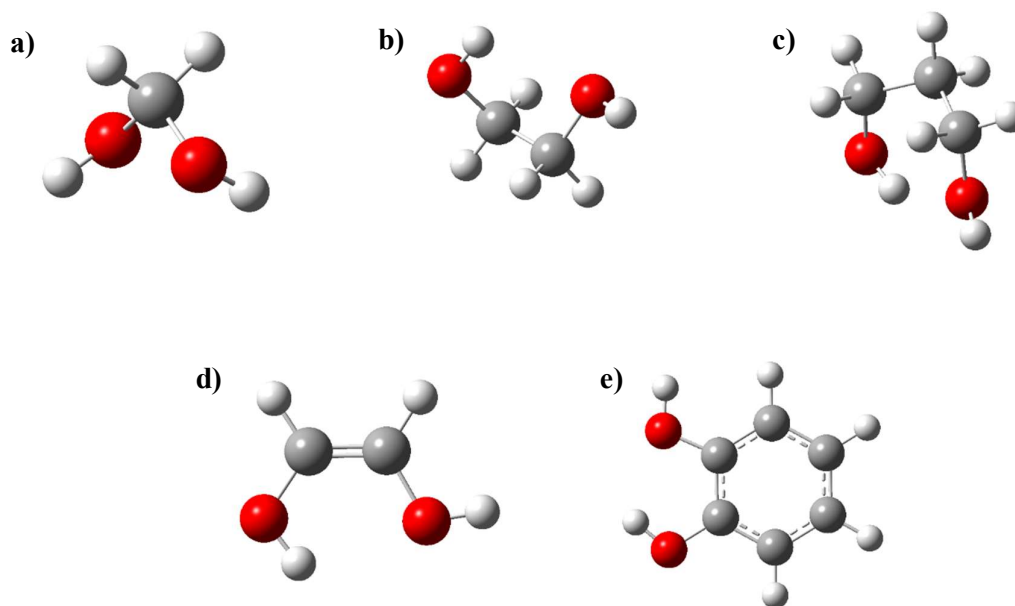
4. Rezultati i rasprava

4.1. Energije osnovnog stanja molekula diola i aldehida (Hartree)

Izrada ovog rada započela je optimizacijom geometrije svih proučavanih diola i aldehida. Dobivene ukupne Gibbsove energije najstabilnijih struktura prikazane u tablicama 1 i 2, dok je njihova prostorna struktura prikazana na slikama 11 i 12.

Tablica 1. Vrijednosti izračunatih ukupnih Gibbsovih energija (Hartree) za molekule diola dobivenih B3LYP/6-31+G(d) pristupom u vodi.

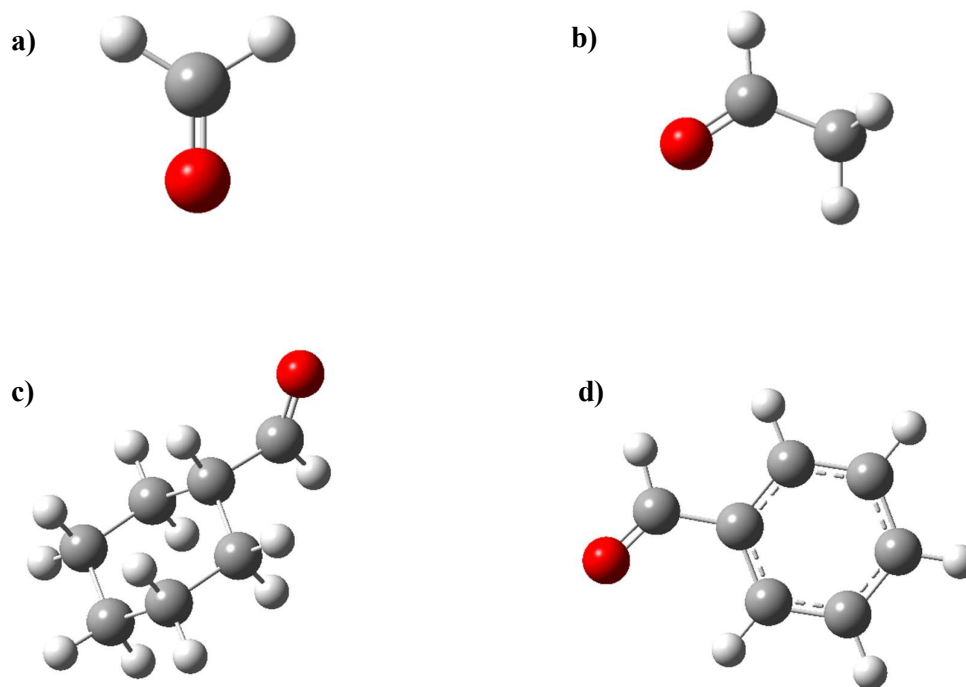
Molekula	Energija (Hartree)
Metandiol 	-190,93085
Etan-1,2-diol 	-230,21161
Propan-1,3-diol 	-269,50086
<i>cis</i> -eten-1,2-diol 	-229,00882
<i>o</i> -hidroksifenol 	-382,63360



Slika 11. Prikaz optimiziranih struktura molekula metandiola (a), etan-1,2-diola (b), propan-1,3-diola (c), *cis*-eten-1,2-diola (d) i *o*-hidroksifenola (e)

Tablica 2. Vrijednosti izračunatih ukupnih Gibbsovih energija (Hartree) za molekule aldehida dobivenih B3LYP/6-31+G(d) pristupom u vodi.

Molekula	Energija (Hartree)
Formaldehid	-114,50951
Acetaldehid	-153,81587
Cikloheksanal	-349,06791
Benzaldehid	-345,51697



Slika 12. Prikaz optimizirane strukture molekula formaldehida (a), acetaldehida (b), cikloheksanala (c) i benzaldehida (d)

U optimiziranim strukturama aldehida (slika 12.), nisu uočene neke posebne specifičnosti ili karakteristike koje bi odstupale od očekivanih. Atomi aldehidne skupine te vezni ugljikov atom nalaze se u ravnini s C=O udaljenosti od 1,22 Å u sva četiri aldehida, što odgovara tipičnoj dvostrukoj vezi te X–C(O) udaljenostima od 1,10 Å za formaldehid (X = H), 1,50 Å za acetaldehid i cikloheksanal te nešto kraće veze od 1,47 Å za benzaldehid radi rezonantne interakcije između aldehidne skupine i benzenskog prstena koja skraćuje jednostruku C–C(O) vezu.

Kod ispitivanih diola identificirane su 2 skupine dobivenih struktura (slika 11.), one u kojima ne postoji intramolekulska vodikova veza među obje –OH skupine te stabilnija varijanta u kojoj je takva interakcija ostvarena. Izuzetak tome predstavlja molekula metandiola, kod koje radi blizine OH skupina na istom C-atoma u najstabilnijoj strukturi ne dolazi do stvaranja intramolekulske vodikove veze. Upravo su intramolekulske vodikove veze odgovorne za činjenicu da je kod 1,2-etendiola najstabilnija *cis*-geometrija, koja omogućuje stvaranje O–H····O vodikove veze s parametrima $d(\text{H}\cdots\text{O}) = 2,31 \text{ \AA}$ i $\alpha(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}) = 109,2^\circ$, što ju čini za 3,5 kcal/mol stabilnijom od najstabilnije *trans*-strukture.

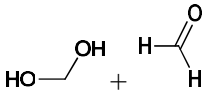
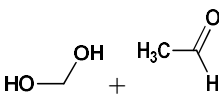
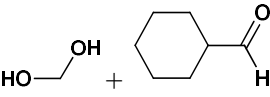
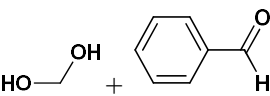
4.2. Energije interakcije aldehida i diola – vodikova veza

Radi postojanja dvaju nesparenih slobodnih elektronskih parova na kisiku karbonilne skupine, aldehidi su spojevi koji tipično mogu primiti dvije vodikove veze odjednom, po jednu s obje strana karbonilne skupine. Nasuprot tome, kod svih proučavanih diola postoji potencijal vezanja aldehida s obje OH skupine putem dviju $O-H\cdots O=C$ vodikovih veza. No, pažljivom analizom svih dostupnih prostornih uređenja, nedvojbeno zaključujemo da se u svim interagirajućim kompleksima, najpovoljnija interakcija ostvaruje pomoću jedne vodikove veze u kojoj sudjeluje jedna hidroksilna skupina diola, dok druga radi intramolekulsku vodikovu vezu s preostalom hidroksilnom skupinom. Razlog tome je činjenica da su vodikove veze među hidroksilnim skupinama $O-H\cdots O-R$ u pravilu jače nego između hidroksilne i aldehidne skupine $O-H\cdots O=C$, radi čega molekule preferiraju stvaranje intermolekulskog kompleksa na spomenuti način.

Navedeno je povoljna karakteristika za samu kemijsku reakciju među navedenim spojevima, jer za stvaranje reakcijskog kompleksa molekule diola ne moraju "izaći" iz svoje najpovoljnije geometrije bez prisustva aldehida, koja također uključuje intramolekulsku $O-H\cdots O$ vodikovu vezu, što bi zahtijevalo dodatnu energiju te povećalo zahtjevnost kemijske reakcije, već aldehide vežu kao donori vodikove veze preko OH skupine koja je akceptor intramolekulske vodikove veze u inicijalnom diolu.

Kako bi kvantificirali spomenute zaključke, ispitana je razlika u stabilnosti između kompleksa metandiola i svih proučavanih aldehida i to u slučajevima gdje se interakcija ostvaruje putem samo jedne i dviju vodikovih veza (tablica 3).

Tablica 3. Vrijednosti izračunatih ukupnih Gibbsovih energija interakcije (kcal/mol) molekule metandiola s molekulama aldehida dobivenih B3LYP/6-31+G(d) pristupom u vodi za komplekse povezane s jednom i dvije vodikove veze te njihove relativne razlike u uglatim zagradama.

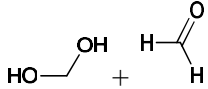
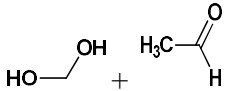
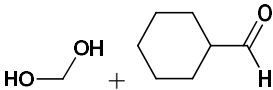
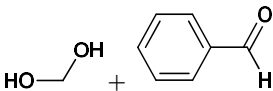
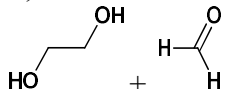
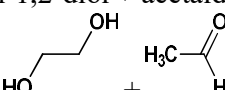
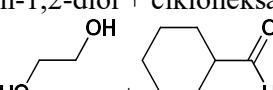
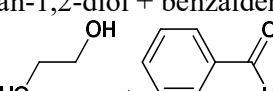
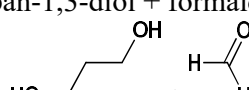
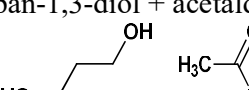
Kompleks	1 vodikova veza	2 vodikove veze
Metandiol + formaldehid 	4,9 [0,0]	6,4 [+1,5]
Metandiol + acetaldehid 	5,0 [0,0]	6,1 [+1,1]
Metandiol + cikloheksanal 	5,3 [0,0]	6,8 [+1,5]
Metandiol + benzaldehid 	4,1 [0,0]	6,4 [+2,2]

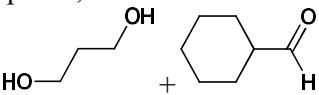
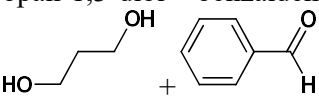
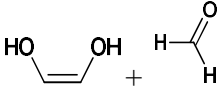
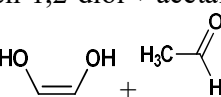
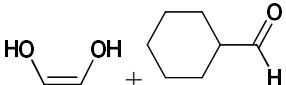
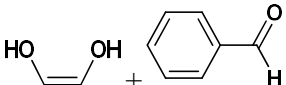
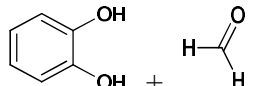
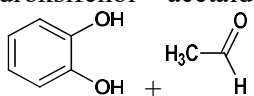
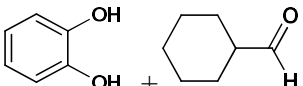
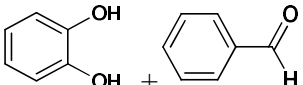
Sva četiri sustava imaju nižu energiju ukoliko se interakcija uspostavi samo putem jedne vodikove veze, odnosno kada metandiol ostvaruje jednu vodikovu vezu s molekulama aldehida dok druga OH skupina sudjeluje u intramolekulskoj interakciji. U svim slučajevima, takvu uparivanje povoljnije je za barem 1,1 kcal/mol. Najveća relativna razlika uočena u slučaju benzaldehida, gdje ta razlika iznosi čak 2,2 kcal/mol.

Navedena karakteristika uočena je i u svim drugim interagirajućim kompleksima pa su u nastavku prikazane termodinamičke vrijednosti isključivo za najstabilnije komplekse, koje u svim slučajevima odgovaraju situaciji s jednom O–H····O=C intermolekulskom i jednom O–H····O intramolekulskom vodikovom vezom.

U t tablici 4 prikazane su energije stabilnosti identificiranih kompleksa između ispitivanih diola i aldehida, kao i vrijednosti odgovarajućih udaljenosti i kutova u ostvarenim intermolekulskim O–H····O=C vodikovim vezama.

Tablica 4. Vrijednosti izračunatih ukupnih Gibbsovih energija interakcije (kcal/mol) za interagirajuće dimere molekula diola s molekulama aldehida dobivenih B3LYP/6-31+G(d) pristupom u vodi.

Kompleks	$\Delta G(\text{interakcije})$ (kcal/mol)	Udaljenost O····H u vodikovoj vezi (Å)	Kut O–H····O u vodikovoj vezi (°)
Metandiol + formaldehid 	4,9	1,88	176,3
Metandiol + acetaldehid 	5,0	1,85	176,5
Metandiol + cikloheksanal 	5,3	1,84	174,8
Metandiol + benzaldehid 	4,1	1,83	176,5
Etan-1,2-diol + formaldehid 	5,0	1,89	178,0
Etan-1,2-diol + acetaldehid 	4,8	1,86	177,6
Etan-1,2-diol + cikloheksanal 	5,8	1,85	177,7
Etan-1,2-diol + benzaldehid 	5,1	1,84	178,1
Propan-1,3-diol + formaldehid 	5,3	1,88	178,7
Propan-1,3-diol + acetaldehid 	4,9	1,85	178,6

Propan-1,3-diol + cikloheksanal 	5,5	1,84	178,9
Propan-1,3-diol + benzaldehid 	4,6	1,83	178,1
cis-eten-1,2-diol + formaldehid 	4,3	1,82	179,7
cis-eten-1,2-diol + acetaldehid 	3,9	1,78	178,7
cis-eten-1,2-diol + cikloheksanal 	4,1	1,78	178,3
cis-eten-1,2-diol + benzaldehid 	3,9	1,76	179,0
o-hidroksifenol + formaldehid 	4,6	1,81	177,6
o-hidroksifenol + acetaldehid 	3,7	1,77	178,0
o-hidroksifenol + cikloheksanal 	3,8	1,76	176,3
o-hidroksifenol + benzaldehid 	3,5	1,75	174,2

Prezentirane Gibbsove energije interakcija dobiju se jednostavnim izračunom kao razlika u ukupnoj Gibbsovoj energiji kompleksa umanjena za ukupne Gibbsove energije izoliranih interagirajućih vrsta, a prema formuli:

$$\Delta G(\text{interakcije}) = G(\text{diol+aldehid}) - G(\text{diol}) - G(\text{aldehid})$$

Tako, primjerice, za sustav metandiol + formaldehid Gibbsova energija interakcije iznosi:

$$\Delta G(\text{interakcije}) = -305,432525 - (-190,930849) - (-114,509506) = \mathbf{0,00783 \text{ Hartree}}$$

Preračunom dobivene energije iz Hartree vrijednosti u termodinamički prihvatljivije kcal/mol vrijednosti, dobije se:

$$\Delta G(\text{interakcije}) = 0,007830 \text{ Hartree} * 627,5 \frac{\text{kcal/mol}}{\text{Hartree}} = \mathbf{4,9 \text{ kcal/mol}}$$

Za sve ispitivane sustave, izračunate termodinamičke vrijednosti $\Delta G(\text{interakcije})$ prikazane su sumarno u tablici 5.

Gibbsova energija interakcije može se dobiti jednostavnim izračunom:

$$\Delta G(\text{interakcije}) = G_{uk}(\text{diol+aldehid}) - G_{osn}(\text{diol}) - G_{osn}(\text{aldehid})$$






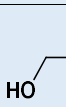



Za sustav metandiol + formaldehid Gibbsova energija interakcije iznosi:

$$\Delta G = -305,432525 - (-190,930849) - (-114,509506) = \mathbf{0,00783 \text{ Hartree}}$$

Preračunom energije iz Hartree vrijednosti u kcal/mol dobije se:

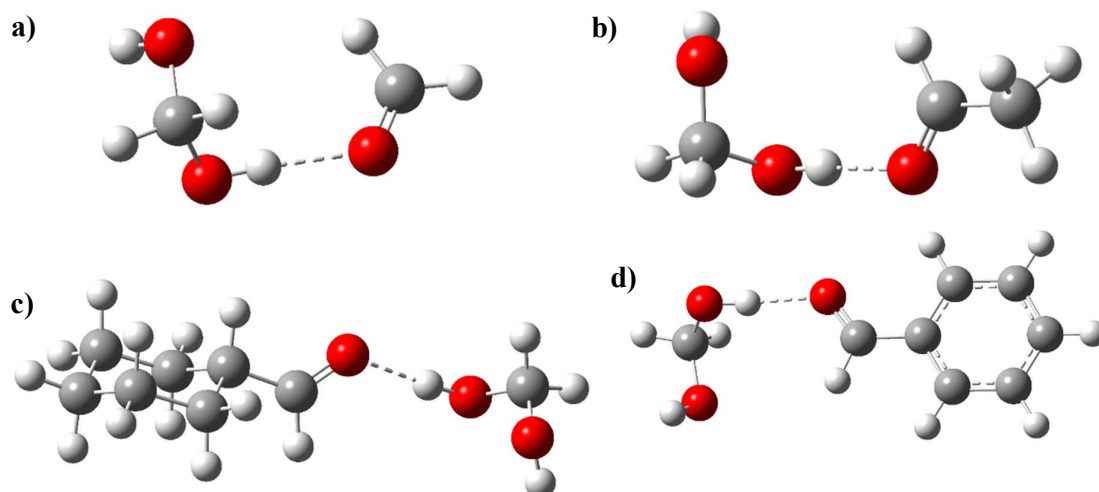
$$\Delta G = 0,007830 \text{ Hartree} * 627,5 \frac{\text{kcal/mol}}{\text{Hartree}} = \mathbf{4,9 \text{ kcal/mol}}$$

Tablica 5. Vrijednosti izračunatih Gibbsovih energija interakcije $\Delta G(\text{interakcije})$ (kcal/mol) za komplekse molekula diola i aldehida dobivenih B3LYP/6-31+G(d) pristupom u vodi.

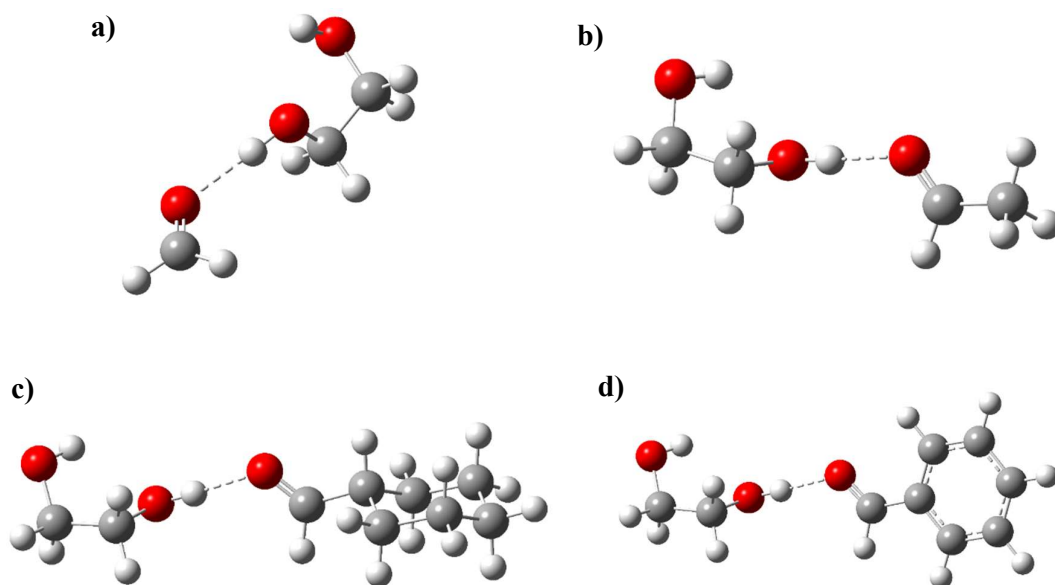
Reaktanti	 formaldehid	 acetaldehid	 cikloheksanal	 benzaldehid
 metandiol	4,9	5,0	5,3	4,1
 etan-1,2-diol	5,0	4,8	5,8	5,1
 propan-1,3-diol	5,3	4,9	5,5	4,6
 <i>cis</i> -eten-1,2-diol	4,3	3,9	4,1	3,9
 <i>o</i> -hidroksifenol	4,6	3,7	3,8	3,5

Sve izračunate Gibbsove energije interakcija su pozitivne su vrijednosti odnosno opisuju endergone procese. Ovi rezultati ostvareni su unatoč činjenici da u svim slučajevima dolazi do stvaranje vrlo optimalnih vodikovih veza, pri čemu se uočava (tablica 4.) da se sve O–H····O=C udaljenosti nalaze na vrlo povoljnih 1,8–1,9 Å dok svi kutovi sugeriraju gotovo idealnu linearnost formiranih vodikovih veza s kutovima O–H····O blizu 180°.

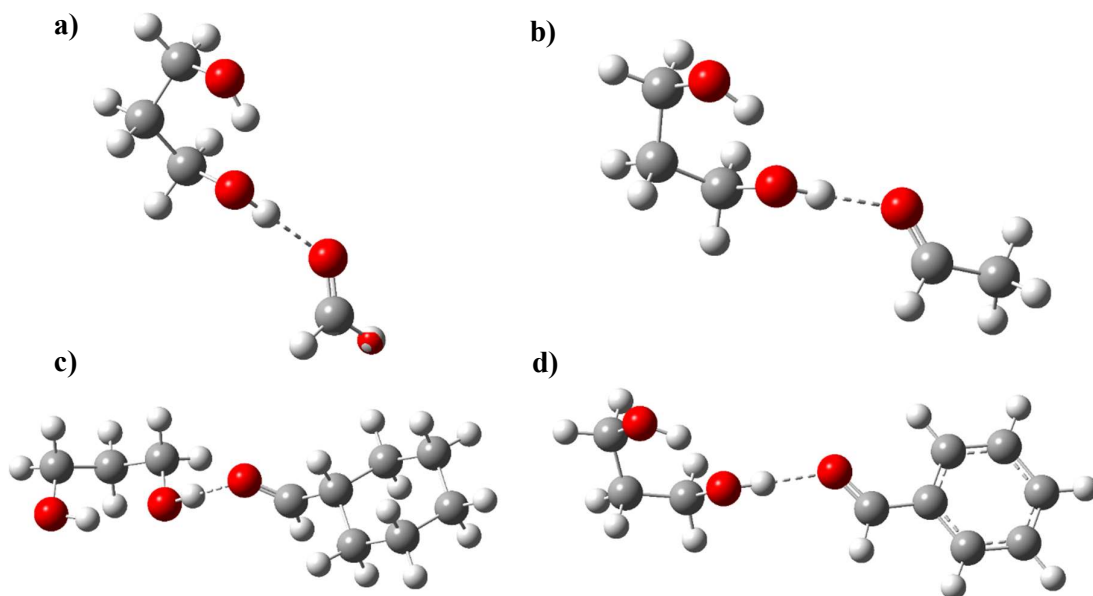
U dobivenim rezultatima može se primijetiti nekoliko zanimljivih trendova. Obzirom da je benzaldehid aromatski i najhidrofobniji aldehid, energije njegovih interakcija s ispitanim diolima su najpovoljnije. U skladu s time, najpovoljnija interakcija od svih ispitanih ostvaruje se upravo s benzaldehidom u kombinaciji s najhidrofobnijim diolom, *o*-hidroksifenolom, gdje iznosi $\Delta G(\text{interakcije}) = 3,5$ kcal/mol. Promatranjem interakcijske energije iz perspektive pojedinih aldehida, najpovoljnije interakcije ostvaruju se upravo s *o*-hidroksifenolom, gdje su energije uglavnom najmanje endergone. Iz istog razloga, energije interakcije koje ostvaruje *cis*-eten-1,2-diol vidno su povoljnije od onih koje ostvaruje njegov zasićeni analog etan-1,2-diol i to za između 0,7 (s formaldehidom) i 1,7 kcal/mol (s cikloheksanalom).



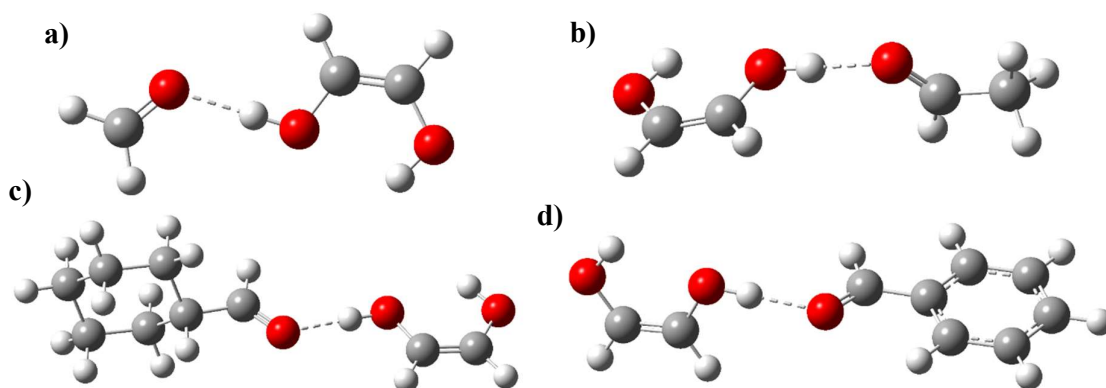
Slika 13. Prikaz optimiziranih struktura kompleksa metandiola s formaldehidom (a), acetaldehidom (b), cikloheksanalom (c) i benzaldehidom (d)



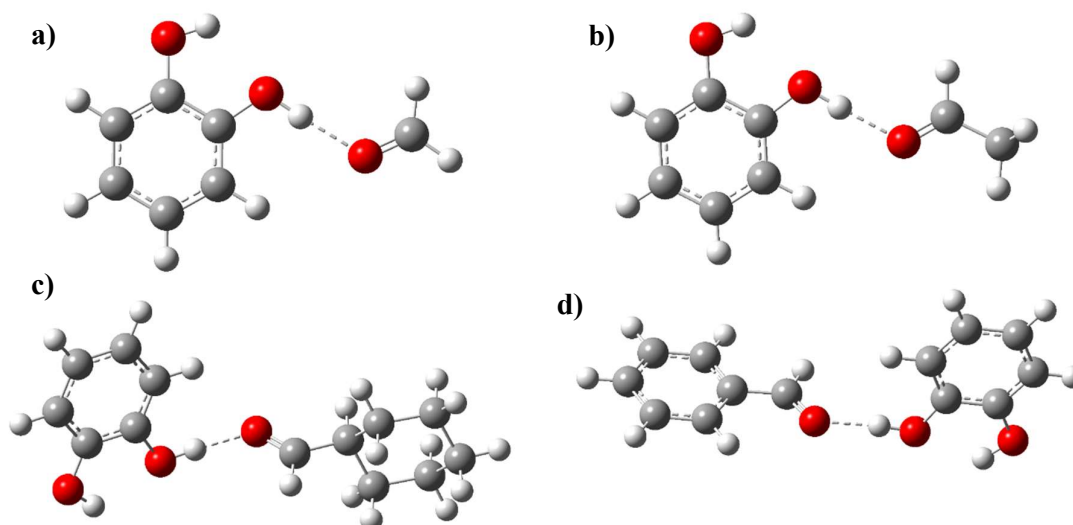
Slika 14. Prikaz optimiziranih struktura kompleksa etan-1,2-diola s formaldehidom (a), acetaldehidom (b), cikloheksanalom (c) i benzaldehidom (d)



Slika 15. Prikaz optimiziranih struktura kompleksa propan-1,3-diola s formalhidom (a), acetalhidom (b), cikloheksanalom (c) i benzalhidom (d)



Slika 16. Prikaz optimiziranih struktura kompleksa *cis*-eten-1,2-diola s formalhidom (a), acetalhidom (b), cikloheksanalom (c) i benzalhidom (d)



Slika 17. Prikaz optimiziranih struktura kompleksa *o*-hidroksifenola s formaldehidom (a), acetaldehidom (b), cikloheksanalom (c) i benzaldehidom (d)

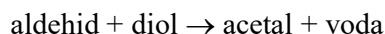
Kako bi se dodatno pokušale interpretirati dobivene Gibbsove energije interakcija izračunati su i atomski naboji na atomu kisika svakog aldehida te njihove energije HOMO orbitala pod pretpostavkom da bi ti parametri mogli igrati bitnu ulogu u određivanju trendova interakcijskih energija, obzirom na činjenicu da aldehidi sudjeluju u interakciji kao akceptori vodikovih veza putem svojih slobodnih elektronskih parova opisanih upravo odgovarajućim HOMO orbitalama (tablica 6.).

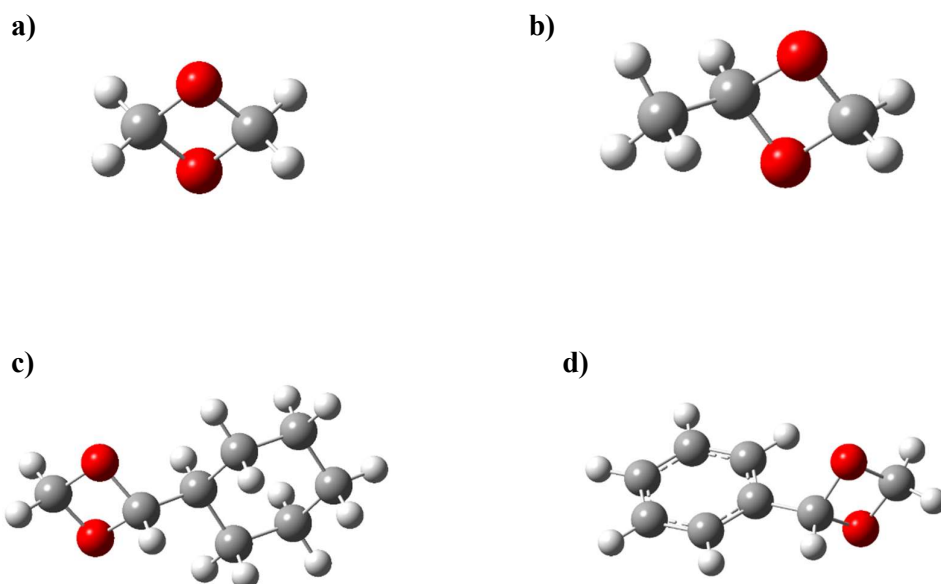
Tablica 6. Vrijednosti izračunatih energija HOMO orbitala (u Hartree) te naboja na atomu kisika karbonilne skupine (u $|e|$) dobivenih B3LYP/6-31+G(d) pristupom u vodi.

Reaktanti	formaldehid	acetaldehid	cikloheksanal	benzaldehid
E(HOMO)	-0,28268	-0,27384	-0,26445	-0,27290
q(O)	-0,37	-0,46	-0,44	-0,46

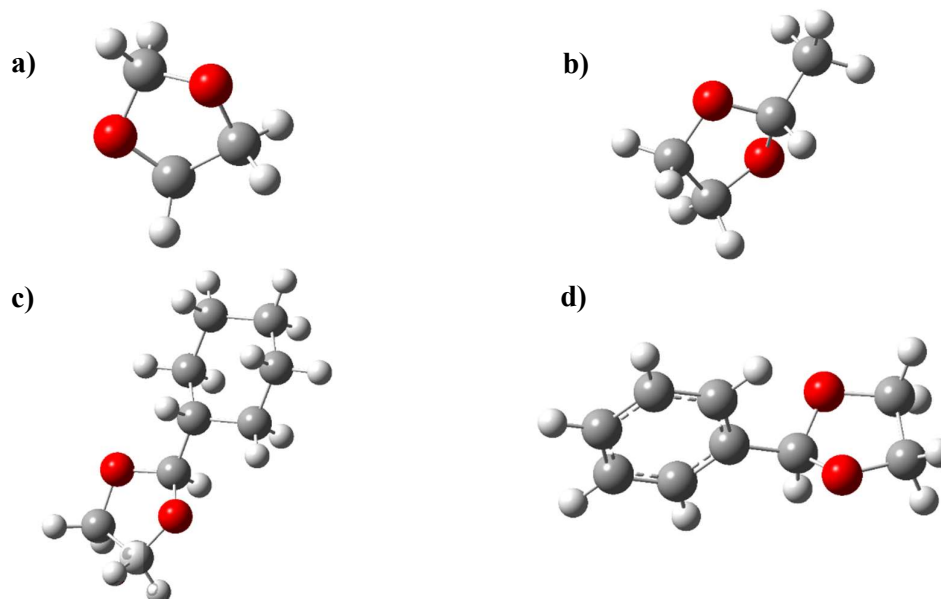
Vrijednosti atomskih naboja na karbonilnom kisiku grupiraju se u dvije skupine: približno iste vrijednosti za acetaldehid, cikloheksanal i benzaldehid te one nešto niže vrijednosti za formaldehid sugerirajući da je on inicijalno najslabije pripremljen za stvaranje vodikove veze s polarnom OH skupinom diola, što se ne očituje u izračunatim vrijednostima interakcijskih energija. Interakcije koje formaldehid ostvaruje s diolima u pravilu jesu blizu toga da se okarakteriziraju kao najnepovoljnije, no u određenim slučajevima formaldehid stvara stabilnije komplekse s usporedivim diolima od drugih aldehida. Isto vrijedi i za energije HOMO orbitala, gdje bi se moglo očekivati da najviše orbitalne energije indiciraju najslabije vezane elektrone te one najpodložnije stvaraju vodikovih veza. No, rezultati u tablici 5 ukazuju da to nije tako, odnosno da cikloheksanal s najslabije vezanim slobodnim elektronskim parom u HOMO orbitali ($-0,26445$ Hartree) ne stvara ujedno i najpovoljnije komplekse. U niti jednom primjeru bilo kojeg diola to nije slučaj. Slijedom navedenog, možemo proizvesti važan zaključak kako je ukupna energija interakcije rezultat svojstava kako aldehida tako i diola, odnosno ne ovisi isključivo o jednom od ta dva partnera, primjerice o sposobnosti aldehida za primanje vodikove veze, već je rezultat međugre svojstava obiju partnera te ne isključivo njihovih elektronskih svojstava, nego i, primjerice, steričke zahtjevnosti formiranja vodikovih veza u pojedinim primjerima.

Na kraju ovog završnog rada, provjerena je prezentirana sposobnost stvaranja vodikovih veza između interagirajućih diola i aldehida, odnosno termodinamička izvedivost formiranja reakcijskog kompleksa te kako utječe na ishod same kemijske pretvorbe do acetala. Pri tome je u razmatranje uzeta ukupna reakcijska Gibbsova energija prema općenitoj reakciji:

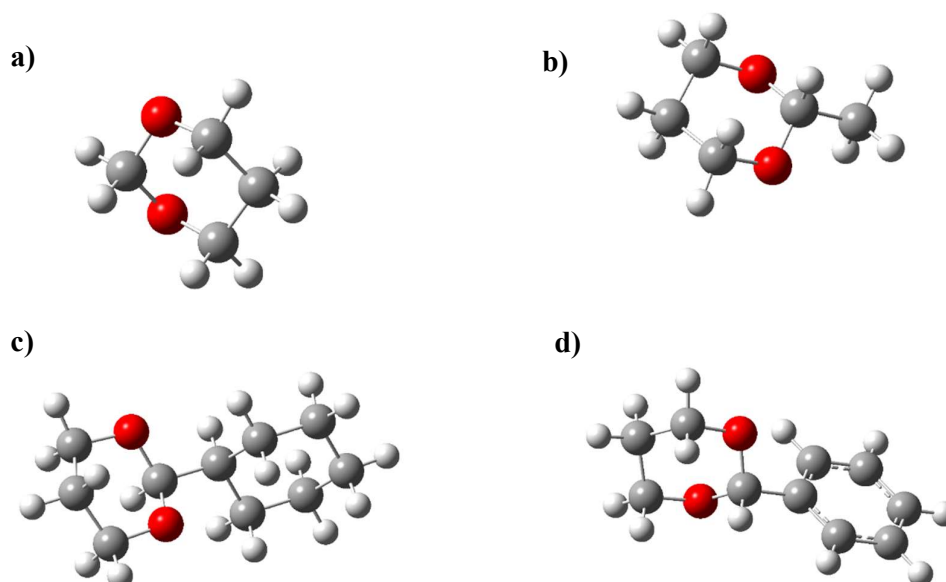




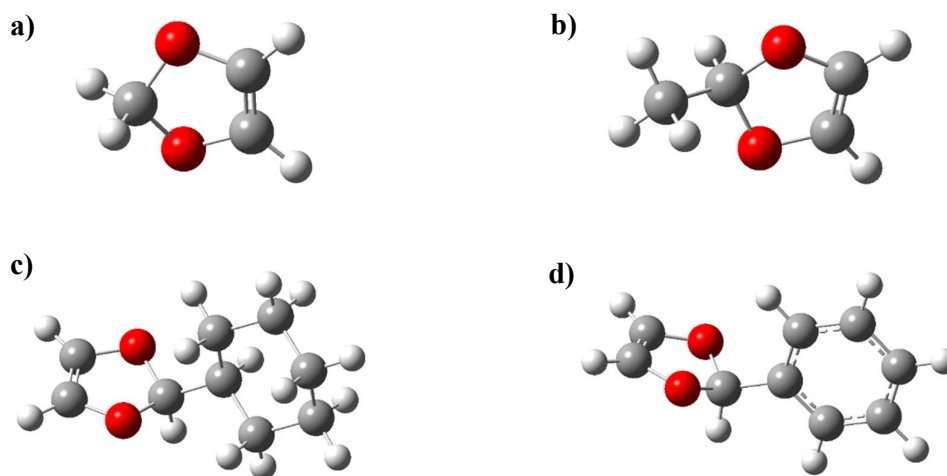
Slika 18. Prikaz optimizirane strukture produkta reakcije metandiola i formaldehida (a),
acetaldehida (b), cikloheksanala (c) i benzaldehida (d)



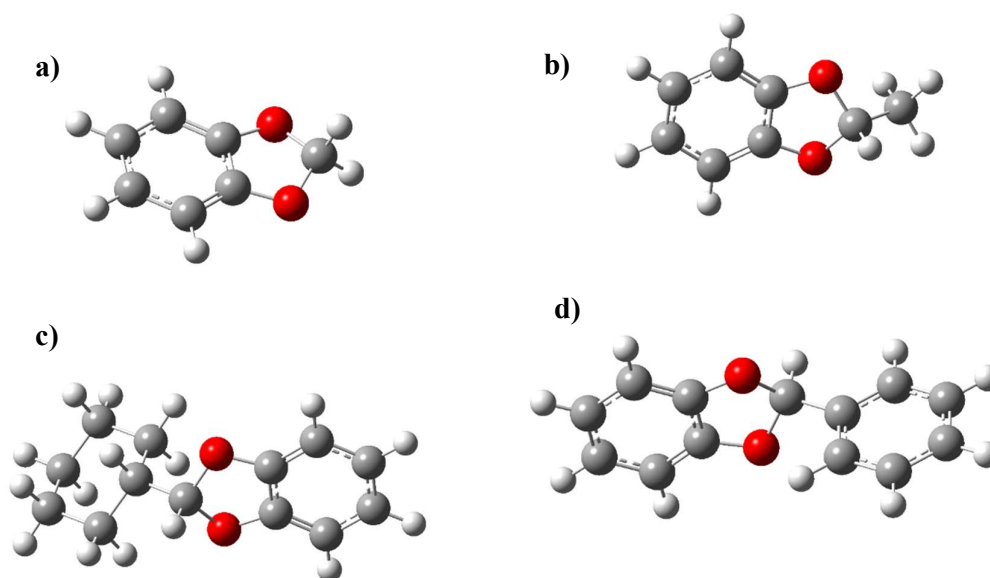
Slika 19. Prikaz optimizirane strukture produkta reakcije etan-1,2-diola i formaldehida (a),
acetaldehida (b), cikloheksanala (c) i benzaldehida (d)



Slika 20. Prikaz optimizirane strukture produkta reakcije propan-1,3-diola i formaldehida (a), acetaldehida (b), cikloheksanala (c) i benzaldehida (d)



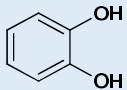
Slika 21. Prikaz optimizirane strukture produkta reakcije *cis*-eten-1,3-diola i formaldehida (a), acetaldehida (b), cikloheksanala (c) i benzaldehida (d)



Slika 22. Prikaz optimizirane strukture produkta reakcije *o*-hidroksifenola i formaldehida (a), acetaldehida (b), cikloheksanala (c) i benzaldehida (d)

Tablica 7. Vrijednosti izračunatih reakcijskih Gibbsovih energija, ΔG_R (u kcal/mol) za reakciju formiranja cikličkih acetala iz ispitivanih molekula diola i aldehida, uz izdvajanje molekule vode, dobivenih B3LYP/6-31+G(d) pristupom u vodi.

Reaktanti				
	formaldehid	acetaldehid	cikloheksanal	benzaldehid
metandiol	18,3	21,3	21,4	25,2
etan-1,2-diol	-4,0	0,7	1,6	5,4
propan-1,3-diol	-6,1	-0,5	1,6	4,0
<i>cis</i> -eten-1,2-diol	1,6	5,8	6,7	10,1

 <i>o</i> -hidroksifenol	1,1	5,0	5,9	9,7
--	-----	-----	-----	-----

Gibbsova energija produkata (iz tablice 7.) može se dobiti jednostavnim izračunom, pri čemu ukupna Gibbsova energija za molekulu vode $G(\text{H}_2\text{O})$ iznosi -76,42791 Hartree:

$$\Delta G_{\text{R}}(\text{produkt}) = G(\text{ciklički acetal}) + G(\text{H}_2\text{O}) - G(\text{diol}) - G(\text{aldehid})$$

Primjerice, tako za međusobnu reakciju metandiola i formaldehida, reakcijska Gibbsova energija iznosi:

$$\Delta G_{\text{R}} = -228,98330 + (-76,42791) - (-190,930849) - (-114,509506) = \mathbf{0,02915 \text{ Hartree}}$$

Preračunom energije iz Hartree vrijednosti u kcal/mol dobije se:

$$\Delta G_{\text{R}} = 0,02915 \text{ Hartree} * 627,5 \frac{\text{kcal/mol}}{\text{Hartree}} = \mathbf{18,3 \text{ kcal/mol}}$$

Iz tablice 7. može se izvući reakcijski trend smanjenja izvedivosti reakcije, za svaki promatrani diol: formaldehid > acetaldehid > cikloheksanal > benzaldehid. Drugim riječima, za svaki diol reakcija je u pravilu najpovoljnija s formaldehidom, a najmanje povoljna s benzaldehidom.

Kada se reakcijske Gibbsove energije promatraju iz perspektive aldehida, uočava se da su reakcije povoljnije što u njima sudjeluje veći i razgranatiji alifatski diol. Drugim riječima, u seriji metandiol, etan-1,2-diol i propan-1,3-diol, sa svakim aldehidom reakcija je najpovoljnija s propan-1,3-diolom pa onda s etan-1,2-diolom te s najmanjim metandiolom što ima kemijskog smisla budući da je metandiol molekula ograničene fleksibilnosti.

Na kraju, iz rezultata u tablici 7 treba posebno izdvojiti nekoliko slučajeva u kojima dobiveni rezultati ukazuju na spontane procese, kao u slučaju (i) acetaldehida i propan-1,3-diola ($\Delta G_R = -0,5$ kcal/mol), (ii) formaldehida i etandiola ($\Delta G_R = -4,0$ kcal/mol), te, posebice, (iii) formaldehida i propan-1,3-diola uz $\Delta G_R = -6,1$ kcal/mol. U ta tri slučaja, pretvorba aldehida i diola će ići spontano uz dobra iskorištenja.

5. Zaključak

U ovom radu uporabom kvantnokemijskih izračuna Gibbsovih energija molekula reaktanata, sustava kompleksa i produkata reakcija provedena je analiza reaktivnosti odabranih molekula diola s molekulama aldehida u vodi koristeći programski paket GAUSSIAN 09 uz primjenu teorije funkcionala gustoće (DFT).

Analizom izdvojenih reaktanata pokazano je da u vodenoj otopini dioli zauzimaju strukturu s intramolekulskom vodikovom vezom između dviju OH skupina, što predstavlja važan zaključak jer je pokazano da taj raspored dioli zadržavaju i u kompleksu s aldehydima. U vodenoj otopini se interakcija između diola i aldehida ostvaruje putem jedne $O-H\cdots O=C$ vodikove veze, dok su sustavi s dva takva strukturna fragmenta u pravilu manje stabilni između 1,1 i 2,2 kcal/mol, izračunato na primjeru metandiola i njegovih kompleksa s ispitanim aldehydima. Navedeno se interpretira činjenicom da je vodikova veza između dviju hidroksilnih skupina povoljnija nego ona između hidroksilne i karbonilne grupe, što sustavi nastoje očuvati u formiranim kompleksima.

Iako je kombinacijom sva 4 promatrana aldehida i 5 odabranih diola, među razmatranih 20 reakcijskih kompleksa uočeno stvaranje vrlo optimalnih vodikovih veza s povoljnim $O-H\cdots O=C$ udaljenostima od oko 1,8–1,9 Å te praktički idealnim $O-H\cdots O$ kutevima blizu 180° izračunate Gibbove energije interakcija sugeriraju endergono formiranje svih reakcijskih kompleksa, što znači da je za prepoznavanje reaktanata u otopini te njihovu pripremu za reakciju dobivanja acetala potrebno uložiti energiju.

Na kraju je pokušano odgovoriti na pitanje koliko sposobnost stvaranja vodikovih veza u otopini između aldehida i diola utječe na uspješnost njihove pretvorbe u acetale i molekulu vode i zaključeno je da za uspješno formiranje cikličkih acetala nije potrebno prethodno stvaranje vodikove veze između molekula diola i aldehida.

6. Popis simbola

ϕ_N – N-ta molekulska orbitala

\mathbf{H} – Hamiltonov operator

\mathbf{T} – Hamiltonov operator (kinetička energija)

\mathbf{V} – Hamiltonov operator (potencijalna energija)

$V_{ext}(\lambda)$ – vanjski potencijalni operator

Φ_{SD}, T_S – Slaterove determinante

∇^2 – Laplace-ov operator

ϕ_i – Slaterova determinanta sastavljena od molekulskih orbitala za ukupan broj elektrona i

7. Literatura

- [1] E. G. Lewars, *Computational Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011.
- [2] W. J. Hehre, *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations*. Irvine, CA: Wavefunction, Inc, 2003.
- [3] J. D. Roberts, R. Stewart, M. C. Caseiro, *Organic chemistry: Methane to macromolecules*. New York: W. A. Benjamin, Inc., 1971.
- [4] L. G. Wade, *Organic chemistry*, 8. ed., Internat. ed. u Always learning. Boston, Mass. Munich: Pearson, 2013.
- [5] „4.2. Alhedi“, ožujka 2023. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/7e3bb301-1f26-4078-998d-bb35396bf1ec/alhedi.html> (pristupljeno 20. ožujak 2023.).
- [6] M. Kim, K. Sowndhararajan, H. J. Choi, S. J. Park, i S. Kim, „Olfactory Stimulation Effect of Aldehydes, Nonanal, and Decanal on the Human Electroencephalographic Activity, According to Nostril Variation“, *Biomedicines*, sv. 7, izd. 3, str. 57, srp. 2019,
- [7] C. Gampe i V. A. Verma, „Curse or Cure? A Perspective on the Developability of Aldehydes as Active Pharmaceutical Ingredients“, *J. Med. Chem.*, sv. 63, izd. 23, str. 14357–14381, pros. 2020,
- [8] „Properties of Aldehydes and Ketones“, ožujka 2023. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Organic_Chemistry\)/Aldehydes_and_Ketones/Properties_of_Aldehydes_and_Ketones/Properties_of_Aldehydes_and_Ketones](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Aldehydes_and_Ketones/Properties_of_Aldehydes_and_Ketones/Properties_of_Aldehydes_and_Ketones) (pristupljeno 20. ožujak 2023.).
- [9] „The Carbonyl Group“, *Chemistry LibreTexts*, 02. listopad 2013. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Organic_Chemistry\)/Aldehydes_and_Ketones/Properties_of_Aldehydes_and_Ketones/The_Carbonyl_Group](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Aldehydes_and_Ketones/Properties_of_Aldehydes_and_Ketones/The_Carbonyl_Group) (pristupljeno 17. kolovoz 2023.).
- [10] *Organic Chemistry*. LibreTexts, 2023.
- [11] „Ozonolysis“, ožujka 2023. https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Organic_Chemistry_Glossary/Ozonolysis (pristupljeno 20. ožujak 2023.).
- [12] N. DeMello, „Cañada College Organic Chemistry“.
- [13] J. Ashenurst, „Alcohols - Nomenclature and Properties“, *Master Organic Chemistry*, 17. rujan 2014. <https://www.masterorganicchemistry.com/2014/09/17/alcohols-1-nomenclature-and-properties/> (pristupljeno 02. travanj 2023.).

- [14], „Kemija 3 - 4.1. Organski spojevi s kisikom, Alkoholi“. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/7e3bb301-1f26-4078-998d-bb35396bf1ec/alkoholi.html> (pristupljeno 02. travanj 2023.).
- [15], „Alkoxide“, *Master Organic Chemistry*.
<https://www.masterorganicchemistry.com/glossary/alkoxide/> (pristupljeno 23. travanj 2023.).
- [16], „THE ACIDITY OF PHENOL“.
<https://www.chemguide.co.uk/organicprops/phenol/acidity.html> (pristupljeno 23. travanj 2023.).
- [17] K. Sharma, „Alcohols- Structure, Classification, Preparation, Properties, Uses“, 15. svibanj 2022. <https://thechemistrynotes.com/alcohols/> (pristupljeno 23. travanj 2023.).
- [18], Craig B. Fryhle, Scott A. Snyder, T. W. Graham Solomons - Organic Chemistry (2016, Wiley) - libgen.li.pdf“.
- [19] D. C. Young, *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*. New York: Wiley, 2002.
- [20] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, 2nd ed. Chichester, England ; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007.