

УДК 541.515

*А. С. САЛЖАНОВА, А. Ф. КУРМАНОВА,  
К. Ж. КУТЖАНОВА, И. А. ПУСТОЛАЙКИНА*

**АВ-INITIО МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ  
3,6-ДИТРЕТ.БУТИЛ-2-ОКСИ-ФЕНОКСИЛ –  
МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА**

Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан.  
E-mail: 777\_honey\_777@mail.ru

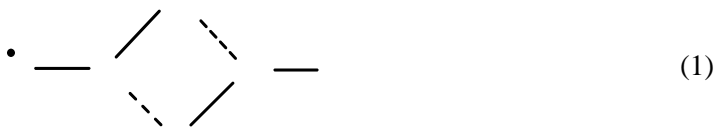
**Аннотация.** Проведен систематический анализ протолитических свойств карбоновых кислот различного строения с использованием, отработанной в лаборатории радиоспектроскопии, методики ЭПР-спектроскопических кинетических измерений для протолитических реакций в растворах. Многочисленные экспериментальные ЭПР-спектроскопические данные по быстрому протонному обмену между орто-замещенным семихинонным радикалом и рядом Н-кислотами показали, что обязательным условием такой межмолекулярной реакции, является обязательное образование между реакционными партнерами структуры имеющей переходное строение, представляющего собой комплекс за счет двух водородных связей (КВС). Комплексы ориентирование относительно радикально центра (РКВС) энергетически более предпочтительны, чем комплексы линейного и циклического типа. Полная оптимизация геометрических параметров модельных систем в газофазной среде предсказывает термодинамическую устойчивость радикального комплекса. Наибольшей вероятностью протонного обмена в комплексе за счет водородной связи радикально типа, поскольку его атомы кислорода  $O_{16}$  и  $O_{38}$  имеют меньший заряд, по сравнению с аналогичными характеристиками в комплексе радикального типа и следовательно, меньшую величину активационного барьера межмолекулярного

процесса обмена. Семихинонный радикал 3,6-дитрет.бутил-2-окси-феноксил способен к образованию с муравьиной кислотой комплексов за счет водородной связи 3 типов: циклического, линейного и радикального типа.

**Ключевые слова:** семихинонный радикал, 3,6-дитрет.бутил-2-окси-феноксил, водородная связь, неэмпирический расчет (*ab-initio*), ЭПР-спектроскопическое исследование.

Исследования стабильные парамагнитные ОН-кислот, полученных из замещенных ортохинона и пирокатехина А. И. Прокофьевм еще в 1972 году, позволили предсказать, что генерируемые при их смешении стабильные оксифеноксилы и их спектры ЭПР очень чувствительны к кислотно-основным свойствам неводной органической среды. Квантово-химические и ЭПР-спектроскопические исследования в этом направлении были продолжены в лаборатории радиоспектроскопии КарГУ имени Е.А. Букетова. Так, например, проведен систематический анализ протолитических свойств карбоновых кислот различного строения с использованием, отработанной в лаборатории радиоспектроскопии, методики ЭПР-спектроскопических кинетических измерений для протолитических реакций в растворах.

Многочисленные экспериментальные ЭПР-спектроскопические данные по быстрому протонному обмену между орто-замещенным семихинонным радикалом и рядом Н-кислотами показали, что обязательным условием такой межмолекулярной реакции, является обязательное образование между реакционными партнерами структуры имеющей переходное строение, представляющего собой комплекс за счет двух водородных связей (КВС) [1]:



Логично предположить, что скорость межмолекулярного протонного обмена будет лимитироваться медленной стадией внутрикомплексного протонного переноса по цепи водородной связи, а симметрия переходного циклического комплекса за счет водородной связи будет определяться соотношением кислотности реакционных партнеров [2].

Таким образом, если предположить большую термодинамическую кислотность карбоновой кислоты по сравнению с семихинонным радикалом, то и длина соответствующего водородного мостика  $O_1H_2O_2$  будет короче, в то время как аналогичные образования  $O_2H_1O_1$  для СР I будет иметь большее удаление гидроксильного атома водорода радикала от соответствующего реакционного центра. В случае большой разности препятствующей образованию циклического КВС, вероятность межмолекулярного протонного обмена будет уменьшаться, и ЭПР спектрометр будет регистрировать только продукты протонирования одного из компонента реакционной системы.

Согласно предварительным предположениям семихинонный радикал образует с карбоновыми кислотами 3 вида комплексов:

1) циклический комплекс за счет водородной связи (ЦКВС), где интермедиат реакции образуется за счет четырехцентровой водородной связи циклического строения (рисунок 1а);

2) линейный комплекс за счет водородной связи (ЛКВС), где образуется водородный мостик  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$  за счет связывания кислородного центра гидроксильным протоном семихинонного радикала (рисунок 1б);

3) радикальный комплекс за счет водородной связи (РКВС), где водородная связь образуется за счет мостика  $\text{O}^*\dots\text{H}-\text{O}$  который соединяет протон карбоновой кислоты с радикальным центром (рисунок 1с).

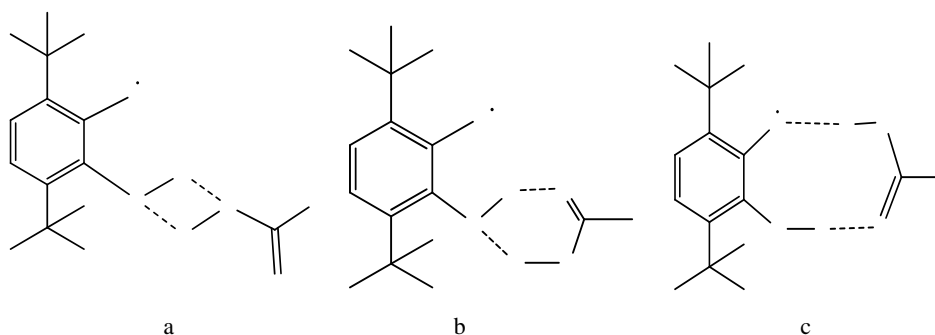


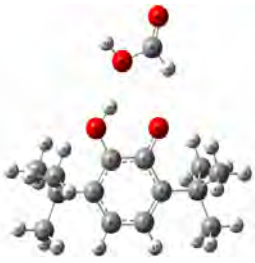
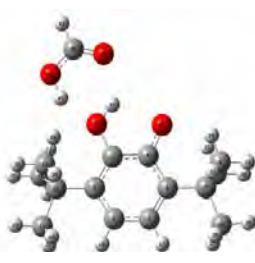
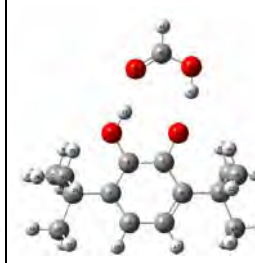
Рисунок 1 – Типы межмолекулярных комплексов за счет водородной связи (КВС), 3,6-дитрет.бутил-2-окси-феноксила с карбоновыми кислотами: а) циклический комплекс за счет водородной связи, б) линейный комплекс за счет водородной связи, с) радикальный комплекс за счет водородной связи

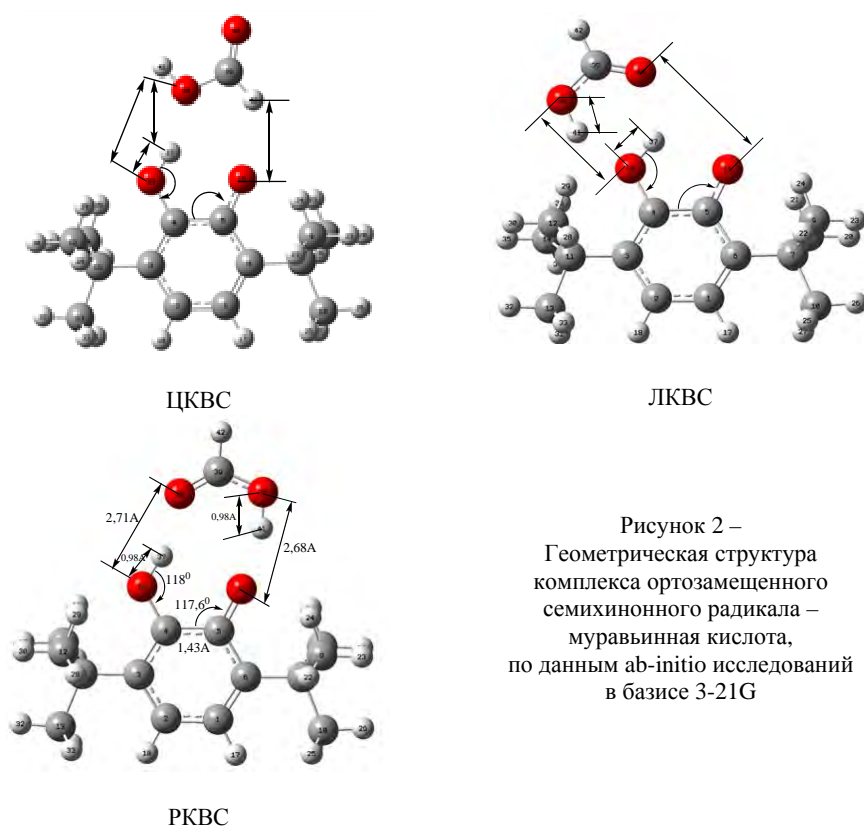
В таблице представлены полные энергии моделей комплексов за счет водородной связи, полученные в результате неэмпирического квантово-химического метода в базе 3-21G программного пакета Gaussian09 для системы 3,6-дитрет.бутил-2-окси-феноксил – муравьиная кислота.

Анализ табличных данных показывает, что комплексы ориентирование относительно радикально центра (РКВС) энергетически более предпочтительны, чем комплексы линейного и циклического типа. Полная оптимизация геометрических параметров модельных систем в газофазной среде предсказывает термодинамическую устойчивость радикального комплекса более чем на 9 кДж по сравнению с ЛКВС и почти на 30 кДж по сравнению с ЦКВС (таблица 1).

На рисунке 2 представлены структуры предполагаемых комплексов за счет водородной связи радикального (РКВС), линейного (ЛКВС) и циклического (ЦКВС) типа, полученные в результате неэмпирического квантово-химического расчета в базе 3-21G.

Таблица 1 – Энергетические характеристики комплексов за счет водородных связей в системе 3,6-дитре.бутил-2-окси-феноксил – муравьиная кислота, полученных с использованием ab-initio расчетов в базе 3-21G в неограниченном хартрифовском приближении

Структура комплекса			
Тип комплекса	ЦКВС	ЛКВС	РКВС
E, а.е.	-876,003	-876,010	-876,013
ΔE, кДж	27,9658	9,62587	0



Как показал анализ геометрических параметров систем, величины водородного мостика О-О в линейном комплексе меньше аналогичной характеристики в образовании радикального типа. Кроме того, валентный угол в пятичленном хелатном мостике НОССО меньше в комплексах типа *b* соответствующих характеристик комплекса *c*. Логично предположить и наличие различий зарядовых характеристик для рассматриваемых систем ( таблицу 2).

Таблица 2 – Зарядовые характеристики в комплексах за счет водородной связи, согласно неэмпирических 3-21G UHF исследований

Структуры комплексов	Заряд на кислородах	Заряд на углеродах	Заряд на водородах
ЦКВС	-0,523 (O <sub>15</sub> ) -0,793 (O <sub>16</sub> ) -0,610 (O <sub>38</sub> ) -0,568 (O <sub>40</sub> )	0,367 (C <sub>4</sub> ) 0,421 (C <sub>5</sub> ) 0,610 (C <sub>39</sub> )	0,450 (H <sub>37</sub> ) 0,427 (H <sub>41</sub> )
ЛКВС	-0,481 (O <sub>15</sub> ) -0,848 (O <sub>16</sub> ) -0,746 (O <sub>38</sub> ) -0,618 (O <sub>40</sub> )	0,433 (C <sub>4</sub> ) 0,345 (C <sub>5</sub> ) 0,640 (C <sub>39</sub> )	0,456 (H <sub>37</sub> ) 0,484 (H <sub>41</sub> )
РКВС	-0,582 (O <sub>15</sub> ) -0,792 (O <sub>16</sub> ) -0,733 (O <sub>38</sub> ) -0,622 (O <sub>40</sub> )	0,430 (C <sub>4</sub> ) 0,411 (C <sub>5</sub> ) 0,665 (C <sub>39</sub> )	0,451 (H <sub>37</sub> ) 0,465 (H <sub>41</sub> )

Сравнение зарядовых характеристик реперных атомов показывает, что наибольший полный отрицательный заряд в комплексе различных типов концентрируется на атомах кислорода, в частности O<sub>16</sub> и O<sub>38</sub> то время как наибольший положительный заряд сконцентрирован на атомах углерода C<sub>39</sub> и водорода H<sub>41</sub> (для комплексов линейного и радикального типа) и H<sub>37</sub> (для комплекса циклического типа). При этом абсолютное значение этой характеристики для атомов углерода в комплексах ЦКВС и ЛКВС несколько ниже, чем на аналогичных атомах в комплексе РКВС, а на водородах больше в РКВС чем в ЛКВС.

Из вышесказанного следует, что, так как на атоме кислорода O<sub>16</sub> сконцентрирован наибольший по абсолютной величине отрицательный заряд, следовательно, этот атом обладает большей электронодонорной, соответственно и протоноакцепторной способностью.

Из данных приведенных в таблице 2 можно прогнозировать наибольшей вероятностью протонного обмена в комплексе за счет водородной связи радикально типа, поскольку его атомы кислорода O<sub>16</sub> и O<sub>38</sub> имеют меньший заряд, по сравнению с аналогичными характеристиками в комплексе ради-

кального типа и следовательно, меньшую величину активационного барьера межмолекулярного процесса обмена.

Рассмотрим диаграммы энергетических уровней – графическое изображение молекулярных орбиталей верхней занятой (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО). Следует учитывать, что в отличие от неэмпирических расчетов (*ab-initio*), где учитываются все электроны системы, полуэмпирические методы (например, PM3) используют валентное приближение. Кроме того, положительные значения коэффициентов при атомных орбиталях дают связывающие вклады в МО, отрицательные значения – разрыхляющие вклады. В случае комплексов радикального типа это ВЗМО = -0,32577 eV и НВМО = -0,05602 eV, для комплекса линейного типа ВЗМО = -0,34097 eV и НВМО = -0,07403 eV, для комплекса циклического типа ВЗМО = -0,32517 eV и НВМО = 0,07154 eV.

Формы двух указанных граничных МО позволяют сделать выводы о механизмах реакций, так как электрофильные атаки часто идут в области наибольших значений ВЗМО, а нуклеофильные – по месту наибольших значений НВМО. Кроме того, две молекулы предпочитают реагировать по месту наибольшего перекрытия их ВЗМО и НВМО.

По знаку энергии НВМО можно определить нуклеофильные и электрофильные (донорно-акцепторных) свойств молекулы: если знак «+» – молекула нуклеофил; знак «-» – электрофил. В наших комплексах энергия НВМО положительна, следовательно, исследуемые модели проявляют преимущественно нуклеофильные свойства.

Таким образом, по собранной информации можно сформулировать следующие выводы:

- семихинонный радикал 3,6-дитрет.бутил-2-окси-феноксил способен к образованию с муравьиной кислотой комплексов за счет водородной связи 3 типов: циклического, линейного и радикального типа;
- проведен анализ геометрических, зарядовых и энергетических характеристик указанных видов комплексов;
- приведены форма и энергетические параметры верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей.

#### Литература

- [1] Масалимов А.С., Мельбардис Л.Э., Прокофьев А.И. Кинетика протонного обмена между семихинонными радикалами и соляной кислотой // Известия Российской АН. Сер. хим. – 1993. – № 1. – С. 84.
- [2] Стадник И.Л., Нургалиев Н.У., Никольский С.Н., Масалимов А.С. Квантово-химическое исследование механизма протонного обмена 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с ОН-кислотами // Мат-лы Междунар. науч.-практ. конф. «Этапы становления, современное состояние и фундаментальные проблемы развития образования и науки Казахстана». – Караганда, 2003. – С. 132-135.

**Резюме**

*А. С. Салжанова, А. Ф. Курманова, К. Ж. Кутжанова, И. А. Пустолайкина*

**3,6-ДИУШІНШІЛІКБУТИЛ-2-ОКСИФЕНОКСИЛ –  
ҚҰМЫРСҚА ҚЫШҚЫЛЫ КЕШЕНДЕРІН АВ-INITIO МОДЕЛДЕУ**

Ерітіндіде протолитикалық реакциялар үшін ЭПР-спектроскопиялық кинетикалық өлшеу әдістерін қолдана отыра құрылысы әртүрлі карбон қышқылдарының протолиттік қасиеттерінің жүйелік талдауы жүргізілді. Жетіхинонды радикал 3,6-диүшіншілікбутил-2-окси-феноксил құмырсқа қышқылымен сутектік байланыстың есебінен 3 типті кешен:циклды, сызықты және радикалды түзуге қабілетті екені анықталды.

**Тірек сөздер:** жетіхинонды радикал, 3,6-диүшіншілікбутил-2-окси-феноксил, сутектік байланыс, эмпирикалық емес есептеу (ab-initio), ЭПР-спектроскопиялық зерттеу.

**Summary**

*A. S. Salzhanova, A. Ph. Kurmanova, K. Zh. Kutzhanova, I. A. Pustolaikina*

**AB-INITIO MODELING OF COMPLEXES  
OF 3,6-DITRETBYTYL-2-OXY-PHENOXYL - FORMIC ACID**

A systematic analysis of protolytic properties of carboxylic acids of various structures by the methods radio spectroscopy and EPR spectroscopic kinetic measurements was carried out. It was established that semiquinone radical ditretbutyl 3,6-2-oxy-phenoxy forms 3 types of complexes with formic acid: cyclic, linear and radical.

**Key words:** semiquinone radical, 3,6-ditretbutyl-2-oxy-phenoxy, hydrogen bond, ab initio calculation, EPR spectroscopic investigation.