

Клименко Ева Александровна,
магистрант, Алтайский государственный университет, e-mail: miss.protect@mail.ru

Никольский Сергей Николаевич,
д.х.н., профессор, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Казахстан,
e-mail: sergeynikolsky@mail.ru

Безносюк Сергей Александрович,
д.ф.-м.н., профессор, Алтайский государственный университет,
e-mail: bsa1953@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

Klimenko E.A., Nikolsky S.N., Beznosyuk S.A.

STUDY OF THE STRUCTURE AND PROTOLYTIC ABILITY OF DICARBOXYLIC ACIDS BY QUANTUM CHEMISTRY AND EPR-SPECTROSCOPY METHODS

Аннотация. Проведены квантово-химические расчёты структуры и протолитической способности щавельной кислоты методом DFT (UB3LYP/6-31+G(d,p)) в газовой фазе и с учётом растворителя (толуол). Анализ полученных данных говорит о влиянии среды на электронную структуру и энергетические характеристики переходного состояния.

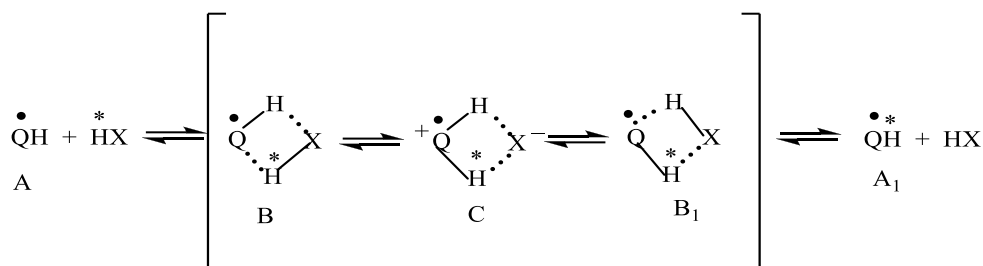
Ключевые слова: квантово-химические расчёты, водородная связь, межмолекулярные водородные связи, комплексы, энергия комплексообразования, теория функционала плотности.

Abstract. Quantum-chemical calculations of the structure and protolytic ability of oxalic acid by the DFT method (UB3LYP/6-31+G(d,p)) in the gas phase and taking into account the solvent (toluene) have been carried out. The analysis of the obtained data reveals the influence of the medium on the electronic structure and energy characteristics of the transition state.

Keywords: quantum chemical calculations, hydrogen bond, intermolecular hydrogen bonds, complex compounds, complexation energy, density functional theory.

В настоящее время уникальность двухосновных карбоновых кислот обусловлена наличием в их молекулах двух карбоксильных групп, которые способны вступать в кислотно-основные и радикальные реакции, формируя сложные межмолекулярные взаимодействия, а также повышенным фундаментальным интересом к ним в сфере исследований квантовой химии, биохимии и современной медицины, в области фармации. Современные инструментальные методы позволяют исследовать кинетику элементарных химических процессов, протекающих в нано- или фемтосекундных режимах. Однако не всегда удается экспериментальными методами зарегистрировать каждую отдельную стадию быстрых реакций. Поэтому для предсказания электронной структуры и физико-химических свойств различных молекул широко используются компьютерные технологии и вычислительное моделирование [1].

При помощи методов спектроскопических исследований был смоделирован механизм межмолекулярного обмена протонами между семихиноновым радикалом (CP (I), Q•) и H⁺X-кислотами, приведённый на схеме ниже.



На первом этапе (A) реагенты образуют промежуточное состояние (B) с перераспределением связей. В переходном состоянии (C) происходит ключевой этап реакции, приводящий к формированию продуктов ($B_1 \rightarrow A_1$). Этот процесс отражает динамику химического превращения, изменения молекулярной структуры и комплексообразование CP (I) со щавелевой кислотой (H^*X).

Оптимизацию геометрии всех локализованных стационарных точек перехода, поиск переходных состояний и гармонический колебательный анализ выполняли в программном пакете ORCA с использованием метода DFT (UB3LYP) и базисного набора 6-31+G(d,p). В таблице представлены энергии образования комплекса, где E_1 – начальная энергия системы, а E_2 – энергия переходного состояния, используемые для расчёта энергии активации ($\Delta E = E_a$).

Таблица

Энергии образования комплекса щавельной кислоты с 3,6-ди-tert-бутил-2-гидроксифеноксидом, рассчитанные методом DFT (UB3LYP/6-31G+(d,p))

Фаза	Дикарбоновая кислота	Модель поляризуемой среды	E_1 , а.е.*	E_2 , а.е.*	ΔE , а.е.*	E_a , кДж/моль
Газовая фаза	Щавелевая кислота HOOC-COOH	Без учёта	-1075,0432	-1075,0318	0,0114	30
Раствор (толуол)	Щавелевая кислота HOOC-COOH	Solvation Model Densiti (SMD)	-1075,0680	-1075,0508	0,0100	26

Примечание: *1 а.е. = 2625,5 кДж·моль⁻¹

Установлено, что растворитель (толуол) снижает активационный барьер комплексообразования щавелевой кислоты с семихиноновым радикалом.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kurmanova, A. F.** DFT Study of Complexation Reactions Involving Dicarboxylic Acids: Hydrogen Bonds, Influence of Solvent Nature / A. F. Kurmanova, F. Zh. Abilkanova, A. S. Rakhimzhanova, I. A. Pustolaikina // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. – 2022. – No. 2(106). – P. 43-51.