

Нагипаров Кудайберген Жекенович,
магистрант, Алтайский государственный университет», e-mail: mail:nagiparov02@bk.ru
Безносюк Сергей Александрович,
д.ф.-м.н., профессор, Алтайский государственный университет, e-mail: bsa1953@mail.ru
Никольский Сергей Николаевич,
д.х.н., профессор, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова»,
e-mail: sergeynikolsky@mail.ru

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ
И ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

Nagiparov K.Zh., Beznosyuk S.A., Nikolsky S.N.

**QUANTUM CHEMICAL STUDIES OF THE STRUCTURE AND THE PROTOLYTIC
PROPERTIES OF SOME HETEROCYCLIC DERIVATIVES**

Аннотация. Проведены квантово-химические расчёты реакции межмолекулярного протонного переноса от 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксила к 1,4-диазабицикло[2.2.2]октану (DABCO) в газовой фазе. Использован метод теории функционала плотности (DFT) в рамках приближения UB3LYP с базисным набором 6-31+G(d,p). Анализ данных позволяет получить энергетические характеристики изучаемой системы.

Ключевые слова: квантово-химические исследования, DABCO, переходное состояние, основания, радикал.

Annotation. Quantum-chemical calculations of the intermolecular proton transfer reaction from 3,6-di-tert-butyl-2-hydroxyphenoxyl to 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) in the gas phase were carried out. The density functional theory (DFT) method was used within the UB3LYP approximation with the 6-31+G(d,p) basis set. Analysis of the data allows us to obtain the energy characteristics of the studied system.

Keywords: quantum chemical research, DABCO, transition state, bases, radical.

Квантово-химические методы исследования широко используются для описания поведения атомов и молекул в химических реакциях. Эти методы позволяют установить энергетические характеристики протекаемых процессов, а также вычислить скорости химических реакций. Квантово-химические методы представляют собой различные приближения, в том числе и широко распространённые методы функционала плотности, сочетающие в себе как относительно высокую скорость расчетов, так и приемлемую точность.

DABCO (1,4-диазабицикло[2.2.2]октан) представляет собой стабильное гетероциклическое соединение с двумя третичными аминогруппами, являющееся достаточно сильным основанием ($pK_a = 8,8$), которое широко используется в синтетической химии и катализе. 3-6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксил – спиновый зонд кислотного типа, который с помощью динамической ЭПР-спектроскопии в неводной среде используется для оценки кинетической основности различных органических оснований.

В пакете ORCA, методом теории функционала плотности (DFT) UB3LYP с базисным набором 6-31+G(d,p) проведена оптимизация геометрии начального,

конечного и переходного состояний, колебательный анализ реакции переноса протона в системе 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксил – DABCO. Результаты приведены в таблице и на рисунке. В квантово-химических исследованиях процедура IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) используется для отслеживания минимального энергетического пути (MEP) на поверхности потенциальной энергии (PES), связывающего переходное состояние (TS) с реагентами и продуктами.

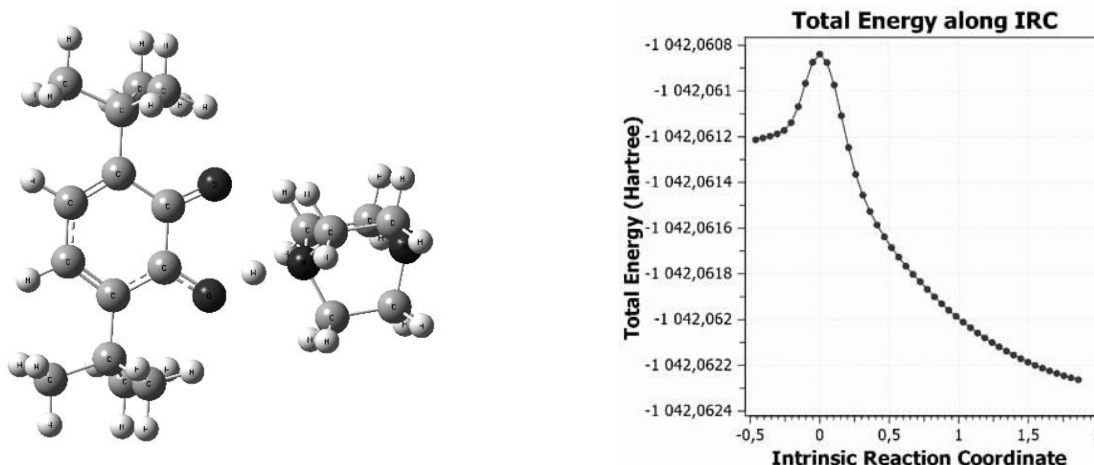


Рисунок – Модель и расчеты IRC системы 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксил – DABCO (газовая фаза)

Таблица

Энергии образования комплексов 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксила с DABCO (метод DFT (UB3LYP/6-31G+(d, p)))

Параметр	Реагент	Переходное состояние	Продукт
E, а.е.	-1042,0623	-1042,0608	-1042,0612
S, кал/(моль·К)	171,04	168,90	169,69
D, Debye	1,18	3,82	5,45

Квантово-химический анализ для газовой фазы показал, что переходное состояние имеет энергетический барьер 3,9 кДж/моль, а разница между переходным состоянием и продуктом (ионной парой) составляет 1,0 кДж/моль. Изменения энтропии (S) и дипольного момента (D) подтверждают структурные перестройки в ходе протолитической реакции DABCO с 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксидом.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бофилл Дж. М., Куапп У.** Пути протекания реакций и переходные состояния // Теоретическая химия. – 2011. – 128(6). – С. 533-554.
2. **Кругляк, Ю. А.** Квантовое моделирование в квантовой химии на квантовых компьютерах. – Одесса: ТЭС, 2020. – 399 с.
3. **Никольский, С. Н.** Моделирование спектров ЭПР 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксила в реакции межмолекулярного переноса протона // Вестник КарГУ. Сер. хим. – 2006. – С. 39.