

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

Баккожа Акниет Мейирманкызы,
магистрант, Алтайский государственный университет, e-mail: aknyetbakkozha@mail.ru

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОГО ОБМЕНА В РАДИКАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Nikolskiy S.N., Bakkozha A.M.

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF PROTON EXCHANGE IN RADICAL COMPLEXES OF AMINOBENZOIC ACIDS

Аннотация. Исследован механизм двухпротонного обмена в комплексах 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксил – аминобензойная кислота квантово-химическим методом. Показано влияние заместителя в бензольном кольце на структуру переходного состояния.

Ключевые слова: протонный обмен, 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксил, аминобензойная кислота.

Abstract. The mechanism of two-proton exchange in 3,6-di-tert-butyl-2-oxyphenoxyl – aminobenzoic acid complexes was studied using quantum-chemical methods. The influence of the substituent on the benzene ring on the transition state structure was demonstrated.

Keywords: proton exchange, 3,6-di-tert-butyl-2-hydroxyphenoxyl, aminobenzoic acid.

Для исследования протолитических свойств органических соединений в неводных средах наиболее подходящим спиновым зондом является семихинонный радикал – 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксил (CPI), который обменивается протоном с различными NH- и OH-кислотами, и обладает простой сверхтонкой структурой спектра ЭПР. В комбинации с методом динамической ЭПР спектроскопии эти радикалы позволяют получать уникальную кинетическую информацию недоступную для других спектроскопических методов [1].

Нами проведены квантово-химические исследования методом Uwb97XD с базисом def2SV протолитических свойств следующих кислот: *о*-аминобензойной (*о*-АБК), *м*-аминобензойной (*м*-АБК) и *п*-аминобензойной (*п*-АБК). Аминобензойные кислоты, имея две различные функциональные группы, обладают амфотерными свойствами. Кислотные свойства изомеров этих кислот уменьшаются в ряду орто > мета > пара [2].

На рисунке 1 представлены комплексы CPI – *м*-АБК, в которых осуществляется межмолекулярный протонный обмен между указанными OH-кислотами, в отличие от исходного и конечного состояний переходное состояние имеет не плоскую структуру с углом отклонения от плоской структуры от 33,8° до 36,4°. Отклонение угла от плоскости в ряду *м*-АБК < *п*-АБК < *о*-АБК обусловлено усилением стерических взаимодействий и внутримолекулярной водородной связью в орто-изомере, а также необходимостью оптимизации геометрии водородно-связанного переходного состояния протонного переноса при ослаблении π-сопряжения [3]. В таблице 1 представлены рассчитанные активационные пара-

метры комплексов межмолекулярного протонного обмена CPI с аминобензойными кислотами, полученными в среде толуола.

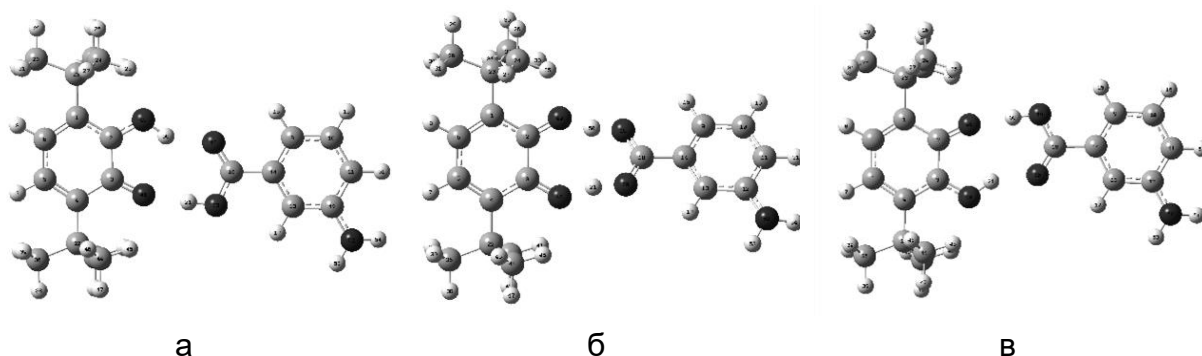


Рисунок 1 – Строение комплексов радикала CPI с молекулой *м*-АБК: а – начальное состояние, б – переходное состояние, в – конечное состояние, в толуоле

Таблица 1

Активационные параметры комплексов реакции МПО CPI
с аминобензойными кислотами

Кислота	G _R , Хартри	G _P , Хартри	G _{TS} , Хартри	ΔG [‡] , кДж/моль
<i>о</i> -АБК	-1171.2086	-1171.2102	-1171.2018	17,85 22,05
<i>м</i> -АБК	-1171.2038	-1171.2044	-1171.1980	15,23 16,80
<i>п</i> -АБК	-1171.2079	-1171.2079	-1171.2020	15,49 15,49

Наблюдаемая зависимость ΔG[‡] в ряду *о*-, *м*-, *п*-аминобензойных кислот обусловлена совокупным влиянием индуктивных и мезомерных эффектов заместителей на стабилизацию переходного состояния, при этом для *м*-изомеров доминирует индуктивный эффект, тогда как для *о*- и *п*-изомеров существенную роль играет сопряжение. Для *о*-изомера дополнительно проявляются стерические и внутримолекулярные взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. I.L. Stadnik, F.Zh. Abilkanova, Ye.V. Kudryavtseva, S.N. Nikolskiy, A.S. Masalimov. ESR-Study of the Proton Exchange with Aliphatic Amino Acids in Toluene // Bulletin of the University of Karaganda Chemistry, 2022, 106(2), P. 69-76.
2. Y. He, C. Wu, W. Kong. Observation of rotamers of *m*-aminobenzoic acid: Zero kinetic energy photoelectron and hole-burning resonantly enhanced multiphoton ionization spectroscopy // J. Chem. Phys., V. 121, N. 17, 2004 P. 8321-8328.
3. A.F. Kurmanova, F.Zh. Abilkanova, A.S. Rakhimzhanova, I.A. Pustolaikina. DFT Study of Complexation Reactions Involving Dicarboxylic Acids: Hydrogen Bonds, Influence of Solvent Nature // Eurasian Journal of Chemistry, 2022, 106(2), 43-51.