

Мұрат Сағыныш Нұржанұлы,
магистрант, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Казахстан,
e-mail: sagablvck@mail.ru

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

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ТАУТОМЕРИЯ В 3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-2-ОКСИФЕНОКСИЛЕ

Murat S.N., Nikolskiy S.N.

INTRAMOLECULAR TAUTOMERISM IN 3,6-DI-TERT-BUTYL-2-HYDROXYPHENOXYL

Аннотация. Выполнено квантово-химическое моделирование внутримолекулярной водородотропии в семихинонном радикале – 3,6-дитретбутил-2-оксифеноксиле – с использованием DFT (B3LYP/6-31+G(d,p)) в различных растворителях. Исследовано влияние растворителя на энергию активации, геометрию, распределение зарядов.

Ключевые слова: водородотропия, семихинонный радикал, DFT, растворитель, внутримолекулярная связь.

Abstract. Quantum chemical modeling of intramolecular prototropy in the semiquinone radical – 3,6-di-tert-butyl-2-hydroxyphenoxyl – was performed using DFT (B3LYP/6-31+G(d,p)) in various solvents. The study investigated the effect of solvents on activation energy, geometry, charge distribution.

Keywords: prototropy, semiquinone radical, DFT, solvent, intramolecular bond.

Проведено квантово-химическое моделирование внутримолекулярной водородотропии в семихинонном радикале – 3,6-дитретбутил-2-оксифеноксиле – с использованием теории функционала плотности, DFT (B3LYP/6-31+G(d,p)), и модели СРСМ для учета сольватационных эффектов. Семихинонные радикалы, благодаря стабилизации неспаренного электрона резонансом и стерической защитой, являются идеальными спиновыми зондами, так как внутримолекулярная водородная связь влияет на распределение спиновой плотности и ЭПР-спектры. При оптимизации геометрии определены кинетические и зарядовые параметры миграции водорода между кислородами в зависимости от растворителя (толуол, тетрагидрофуран, нитробензол) в сравнении с параметрами в вакууме (см. таблицу и рисунок).

Таблица

Энергетические, геометрические и электронные характеристики молекулы семихинонного радикала, соответствующие структуре переходного состояния, в различных растворителях

Среда	$\Delta E, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	R(O-H), Å	R(O-O), Å	Заряд (H), e	Заряд (O), e
Вакуум	31,59	1,24679	2,33125	0,36385	-0,47946
Толуол	31,95	1,24585	2,33063	0,36815	-0,50104
Тетрагидрофуран	32,04	1,24518	2,33016	0,36929	-0,51248
Нитробензол	32,05	1,24462	2,32982	0,36943	-0,51703

Результаты показали, что энергия активации процесса (ΔE) возрастает от 31,59 кДж/моль (в вакууме) до 32,05 кДж/моль в нитробензоле, что связано с поляризацией и стабилизацией зарядов. Нитробензол ($\epsilon \approx 35$) оказывает наибольшее влияние, а толуол ($\epsilon \approx 2,4$) – минимальное.

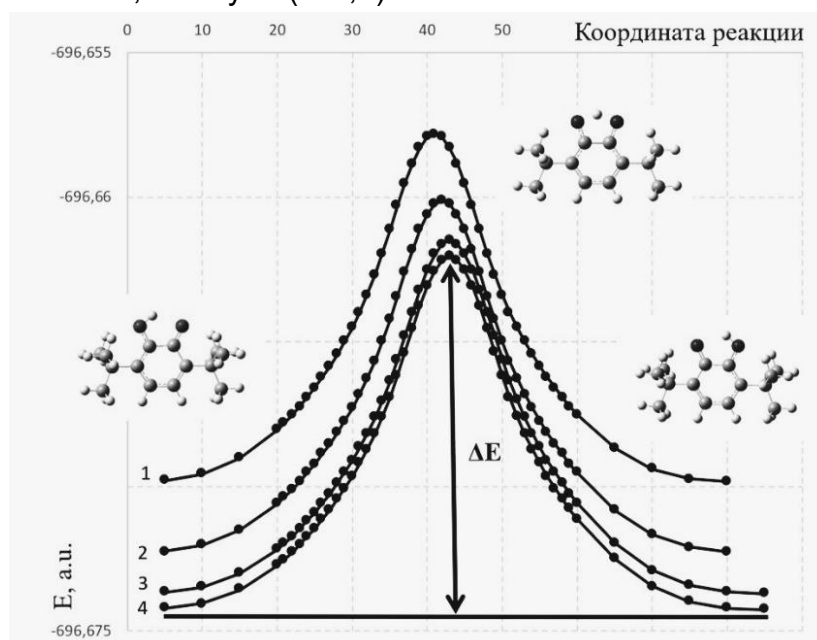


Рисунок – Профиль IRC процесса внутримолекулярной водородотропии в семихинонном радикале в некоторых растворителях: 1 – вакуум; 2 – толуол; 3 – тетрагидрофуран; 4 – нитробензол

Геометрические параметры зависят от полярности: $R(O-H)$ уменьшается с 1,2468 Å (вакуум) до 1,2446 Å (нитробензол), а $R(O-O)$ – с 2,3313 Å до 2,3298 Å, что указывает на перераспределение электронной плотности. Заряд на водороде возрастает (с 0,36385e до 0,36943e), а на кислороде становится более отрицательным (от -0,47946e до -0,51703e), подтверждая усиление поляризации. Таким образом, полярность растворителя существенно влияет на энергетические, геометрические и электронные характеристики семихинонного радикала.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Никольский, С. Н., Абилканова, Ф. Ж., Головенко, А. С., Пустолаикина, И. А.** и др. Исследование интермолекулярного протонного обмена 3,6-ди-tert-бутил-2-оксифеноксила с N-фенилантраниловой кислотой методом ЭПР-спектроскопии / Никольский С. Н. – Текст : непосредственный // Бюллетень Карагандинского университета. Химич. серия. – 2020. – № 2(98). – С. 35–41.
2. **Бедран, З. В., Жуков, С. С., Абрамов, П. А., Тюренов, И. О.** и др. Воздушно активируемое образование семихинона и диссоциация карбоновой кислоты в меланине, выявленные методом инфракрасной спектроскопии / З. В. Бедран – Текст : непосредственный // Polymers. – 2021. – Т. 13, № 24. – С. 4403.
3. **Герра, В. Д., Оделла, Э., Цуй, К.** Роль внутримолекулярной водородной связи в редокс-свойствах напхтохинонов кислот / Герра В. Д. – Текст : непосредственный // Chemical Science. – 2024. – Т. 15. – С. 17425–17434.