

Агаркова Софья Николаевна,
магистрант, Алтайский государственный университет, e-mail: sofaagarkova78@gmail.com,
Безносюк Сергей Александрович,
д.ф.-м.н., профессор, Алтайский государственный университет, e-mail: bsa1953@mail.ru,
Никольский Сергей Николаевич,
д.х.н., профессор, Карагандинский национальный университет имени Е.А. Букетова, Казахстан,
e-mail: sergeynikolsky@mail.ru

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ПРОТОЛИТИЧЕСКУЮ
СПОСОБНОСТЬ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ:
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД**

Agarkova S.N., Beznosyuk S.A., Nikolsky S.N.

**INFLUENCE OF MOLECULAR STRUCTURE ON THE PROTOLYTIC ABILITY OF
ALIPHATIC DIAMINES: A QUANTUM CHEMICAL APPROACH**

Аннотация. DFT-методом исследован межмолекулярный перенос протона в комплексах 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксила с алифатическими диаминами. Показано, что процесс протекает через обратимое переходное состояние с низким энергетическим барьером.

Ключевые слова: протонный перенос, 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксил, этилендиамин.

Abstract. The intermolecular proton transfer in complexes of 3,6-di-tert-butyl-2-hydroxyphenoxy with aliphatic diamines was investigated using DFT. It was shown that the process proceeds via a reversible transition state with a low energy barrier.

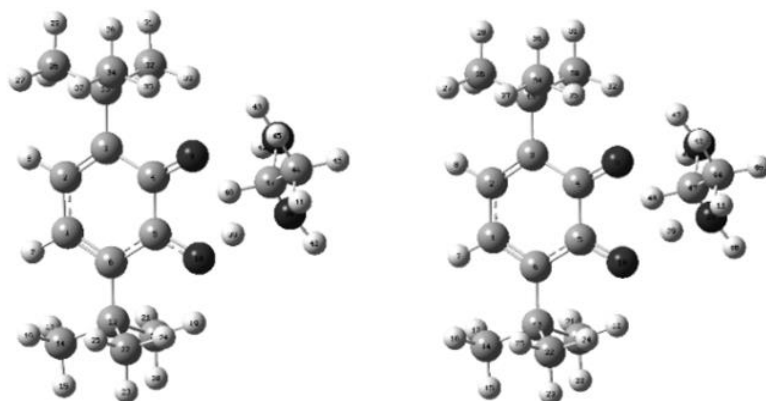
Keywords: proton transfer, 3,6-di-tert-butyl-2-hydroxyphenoxy, ethylenediamine.

Как известно, алифатические диамины являются весьма реакционноспособными веществами, имеющие в наличии две аминогруппы и представляющие собой замещенные аналоги обычных аминов. Интерес к ним обусловлен наличием аминогруппы и играющей немаловажную роль во многих химических и биологических процессах. Несмотря на более высокую основность диаминов по сравнению с обычными аминами, сведения о них ограничиваются синтезом различных производных, практически не затрагивая при этом сам механизм данного процесса [1].

3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксильный радикал (СР1) – удобный кислый спиновый зонд для исследования протолитической способности различных веществ. Представлялось интересным исследовать протолитические свойства некоторых диаминов, таких как: этилендиамин (ЭДА) и 2,3-бутандиамин (БДА). Элементарный межмолекулярный перенос протона (МПП) происходит вдоль цепи водородной связи в комплексе водородной связи (КВС), лимитирующей стадией является образование КВС с геометрией, благоприятной для переноса протона внутри комплекса. Профиль поверхности потенциальной энергии (ППЭ) получен методом UM062X/DEF2TZVP IRC, с использованием универсальной континуальной модели растворителя (SMD) [2].

На рисунке 1 представлены комплексы СР1 – ЭДА. Профиль ППЭ, на рисунке 2 описывает экзотермический процесс с энергетическим барьером прямо-

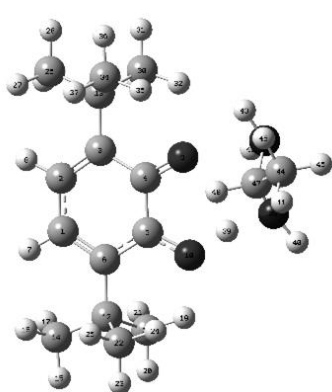
го процесса $\sim 1,67$ кДж/моль и для обратного процесса $\sim 5,09$ кДж/моль, а энтальпия составила $-3,42$ кДж/моль. Минимум при $R_{\text{HN}} = 1,10$ Å соответствует ИКВС, второй, при $R_{\text{OH}} = 1,06$ Å соответствует МКВС, переходное состояние с параметрами $R_{\text{ON}} = 2,49$ Å, $R_{\text{OH}} = 1,18$ Å и $R_{\text{HN}} = 1,32$ Å.



$E_R = -887.061023$, Хартри (а)

$E_P = -887.062325$, Хартри (б)

Рисунок 1 – Комплексы CPI с ЭДА: а – МКВС, б – ИКВС



$E_{\text{TS}} = -887.0603877$, Хартри

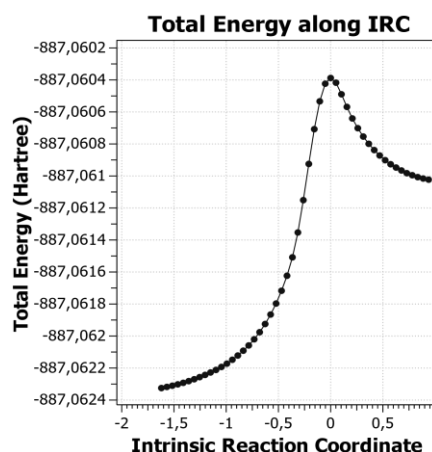


Рисунок 2 – Структура переходного состояния комплекса CPI – ЭДА и профиль (инвертированный по оси абсцисс) ППЭ реакции, в толуоле

В ходе протонного переноса наблюдается перераспределение электронной плотности на атомах азота и кислорода. Переходное состояние характеризуется максимальной поляризацией протона, с делокализацией между донорным и акцепторным центрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Nasaruddin, N.H.; Ahmad, S.N.; Bahron, H.** Synthesis. Structural Characterization, Hirshfeld Surface Analysis, and Antibacterial Study of Pd(II) and Ni(II) Schiff Base Complexes Derived from Aliphatic Diamine // ACS Omega 2022, 7 (47). P. 42809-42818.

2. **Masalimov, A.S., Tur, A.A., Nikolskiy, S.N.** Protolytic Reactions of 3,6-Di-tert-Butyl-2-Hydroxyphenoxy with Nitrogen Bases // Theoretical and Experimental Chemistry. 2016. Vol. 52(1). P. 57-65.