

Нуриева Рената Равильевна,
магистрант, Алтайский государственный университет, e-mail: nuriyeva_nrr@mail.ru
Никольский Сергей Николаевич,
д.х.н., профессор, Карагандинский национальный университет имени Е.А. Букетова, Казахстан,
e-mail: sergeynikolsky@mail.ru

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
ПРОТОННОГО ОБМЕНА В РАДИКАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПРОИЗВОДНЫХ
ПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ**

Nurieva R.R., Nikolskiy S.N.

**QUANTUM CHEMICAL STUDY OF PROTON EXCHANGE PATTERNS
IN RADICAL COMPLEXES OF PROPIONIC ACID DERIVATIVES**

Аннотация. Методом DFT исследован механизм межмолекулярного протонного обмена 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксила с производными пропионовой кислоты, показано образование несимметричного циклического переходного комплекса с водородной связью.

Ключевые слова: перенос протона, 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксил, OH-кислота.

Abstract. The mechanism of intermolecular proton exchange between 3,6-di-tert-butyl-2-hydroxyphenoxy and propionic acid derivatives was investigated using the DFT method, revealing the formation of an asymmetric cyclic transition-state complex with hydrogen bonding.

Keywords: proton exchange, 3,6-di-tert-butyl-2-hydroxyphenoxy, OH-acid.

Кинетическая кислотность или протолитическая реакционная способность производных пропионовой кислоты: 2-хлорпропионовой (ХПК), 2-метоксипропионовой (МПК) и 2-гидроксипропионовой (ГПК) кислот, представляет интерес как для физической, так и органической химии, поскольку зависит от природы функциональных групп и ряда других факторов [1].

Механизм межмолекулярного протонного обмена (МПО) между семихинонными радикалами и OH- и NH-кислотами, учитывает образование различных типов интермедиатов [2]. Для выяснения механизма межмолекулярных процессов с исследуемыми кислотами были проведены исследования DFT методом UWB97XD с базисом def2SVP комплексов производных пропионовой кислоты с 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксидом (I), энергетические характеристики которых представлены в таблице 1 [3].

Из рисунка 1 видно, что комплекс, ответственный за межмолекулярный протонный обмен между указанными OH-кислотами, имеет несимметричное строение. Протон радикала I располагается дальше от своего реакционного центра (1,22 Å), чем аналогичный протон кислоты (1,16 Å). В переходном состоянии происходит сжатие циклического комплекса, расстояние между кислородами радикала и кислоты уменьшается до 2,38 Å, по сравнению с исходным состоянием в котором оно составляет величину 2,66 Å. Данная закономерность характерна для всех типов комплексов, что приводит к выводу о практическом отсутствии влияния строения кислот на структуру циклического комплекса.

Таблица 1– Активационные параметры комплексов радикала I с производными пропионовой кислоты

Комплекс	E_R , Хартри	E_P , Хартри	E_{TS} , Хартри	ΔG^\ddagger , кДж/моль
I – ХПК	-1352,868088	-1352,869352	-1352,862093	15,73
I – МПК	-1352,869363	-1352,868182	-1352,861985	19,35
I – ГПК	-1038,783131	-1038,783116	-1038,775035	21,25

Установлено, что на профиле ППЭ наблюдается наличие локального максимума при фиксированном значении $R(O-O) = 2,385 \text{ \AA}$. Наличие только двух потенциальных ям на энергетической кривой, в исследуемых системах, предполагает образование только межмолекулярных комплексов за счет водородной связи типа МКВС.

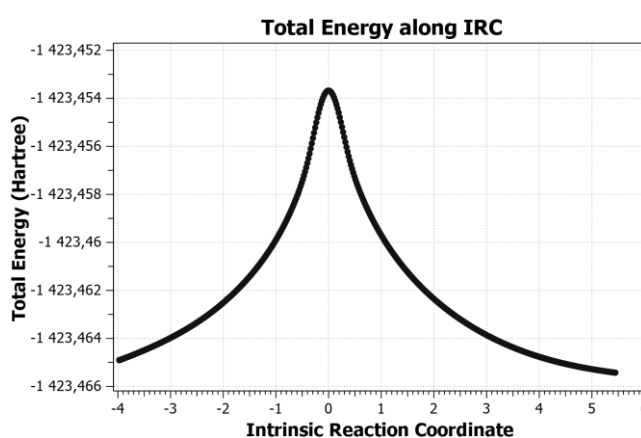
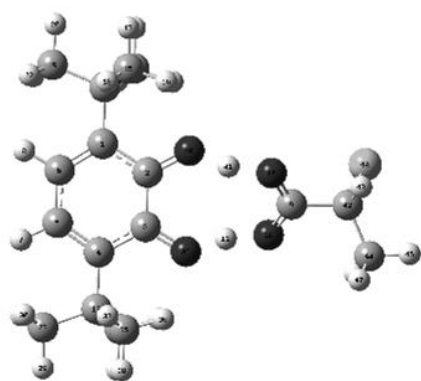


Рисунок 1 – Структура переходного состояния комплекса радикала I с ХПК и профиль ППЭ вдоль координаты реакции, в толуоле

Моделирование комплексов кислота – радикал показало, что процесс описывается профилем ППЭ с двумя минимумами, относящимися к различным состояниям системы, максимум – соответствует переходному комплексу молекулярного типа. При образовании переходного состояния циклический комплекс сжимается и имеет не плоскую структуру. Полученные величины активационных барьеров показали (табл. 1), что разница в энергии увеличивается в ряду ХПК > МПК > ГПК, показывая понижение склонности к образованию прочных межмолекулярных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **V.N. Emel'yanenko, K.V. Zherikova, S.P. Verevkin.** Quantum Chemistry and Pharmacy: Diagnostic Check of the Thermochemistry of Ibuprofen // Chem-PhysChem 2024. 25 (11). No. e202400066.
2. **A.F. Kurmanova, F.Zh. Abilkanova, I.A. Pustolaikina, S.N. Nikolskiy //** Eurasian Journal of Chemistry. 2023. 111(3). 143-151.
3. **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). 69-76.