

Тек қана гидроксил тобының карбоксил топтарында комплекс түзуге қатысатын димер 2 геометриялық параметрлерінің талдауын, сонымен қатар олардың ұлғаюын көрсетіп және димерлі құрылымдар тұрақтылығының пайдасында түсіндірілуі мүмкін.

Кесте 2

Цистеин және оның димерлерінің геометриялық параметрлері

Параметр	Цистеин	Димер 1	Димер 2	Димер 3	Димер 4
$R_{O8H9}, \text{ \AA}$	0,9690	0,999	0,971	0,969	0,969
$R_{O8C4}, \text{ \AA}$	1,357	1,318	1,354	1,357	1,352
$R_{O7C4}, \text{ \AA}$	2,202	1,224	1,201	1,202	1,201
$R_{C3N1}, \text{ \AA}$	1,453	1,451	1,452	1,454	1,466
$R_{C3N1}, \text{ \AA}$	1,003	1,00338	1,00378	1,00443	1,007
$/_C4O8H9$	112,261	114,971	113,81	112,215	112,576
$/_O7C4O8$	122,974	124,029	122,65	122,775	123,376

Егер димердің геометриялық параметрлерін салыстырсақ, онда ең жоғары мәні 1 құрылысына тиесілі. Сутектің жоғары қозғалғыштығының әсерінен мұндай тәуелділік молекулалар ішіндегі өте әлсіз атомаралық әрекеттесуі және осыған орай күшті молекулааралық әрекеттесуі сәйкесінше димерлерде көрсетілуі мүмкін.

Сонымен, комплекс түзуі кезінде жеке молекуламен салыстырғанда атомаралық параметрлердің NH арақашықтығы төмендейді. Сондай-ақ осы факт бойынша СБК үлкен кинетикалық тұрақтылығын түсіндіруге болады.

DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДОТРОПИИ В НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТАХ

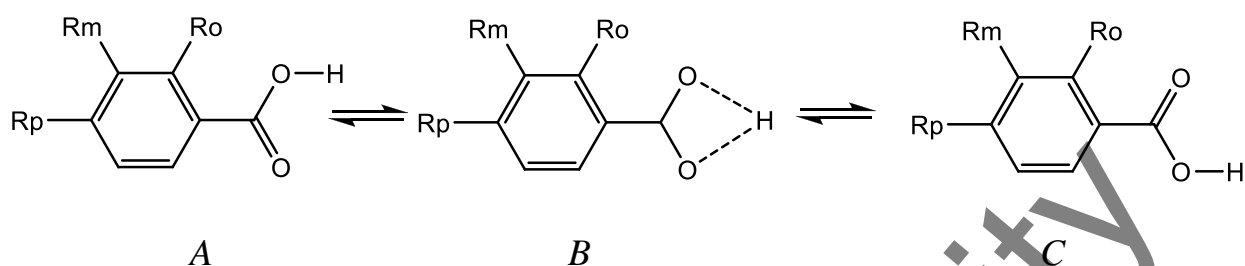
Курманова А.Ф., Стадник И.Л.

Карагандинский университет имени Е.А.Букетова

Из литературных данных следует, что кислотно-основные свойства ароматических кислот выражены более сильно по сравнению с алифатическими карбоновыми кислотами, что обусловлено влиянием индуктивного эффекта ароматического кольца, которое отнимает заряд у карбоксильной группы, будучи непосредственно присоединенным к ней.

ЭПР-спектроскопические исследования реакции протонного обмена 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксид с ароматическими кислотами показали, что в случае замещенных ароматических кислот протекание реакции протонного обмена непосредственно зависит от наличия и типа заместителя в молекуле кислоты [1-2]. В продолжение данных исследований, были проведены

квантово-химические расчеты, которые позволяют моделировать процессы, связанные с внутримолекулярным движением атома водорода и, в том числе, прогнозировать реакционную способность ароматических кислот:



где Rp, Rm, Ro – заместители бензольного кольца; A – исходное состояние, B – продукт, C – переходное состояние

Вычисления проведены в среде Gaussian16 RevisionA.03 WIN64 и Gaussview 6.0.16. методом теории функционала плотности в приближении B3LYP базиса 6-31G с учетом диффузных функций на тяжелых атомах и атоме водорода с использованием процедуры расчета внутренней координаты реакции (IRC).

На рисунке приведен профиль поверхности потенциальной энергии внутримолекулярного перехода атома водорода в пятичленном хелатном мостике HOCCO* для молекулы бензойной кислоты.

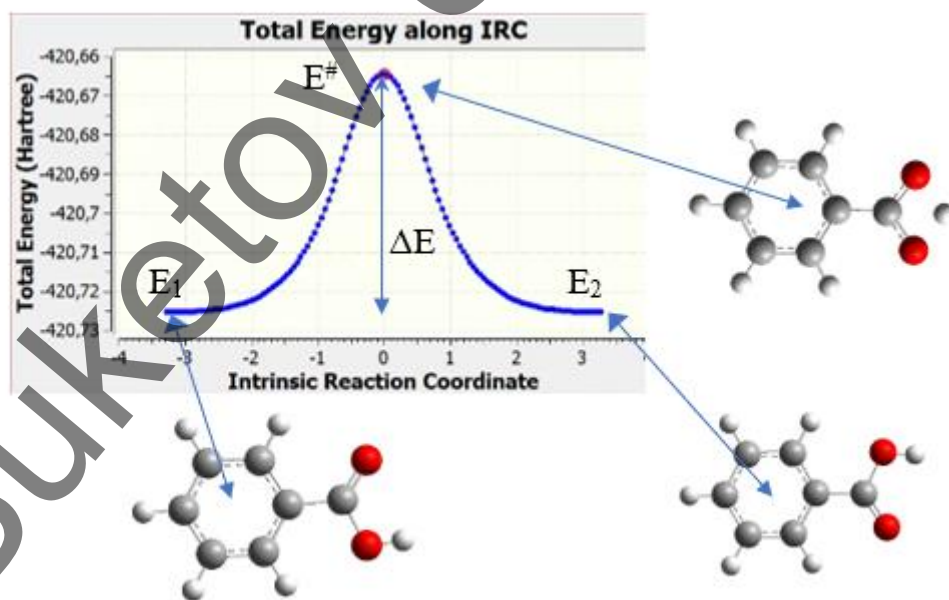


Рисунок. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внутримолекулярной водородотропии в бензойной кислоте

Аналогичные зависимости были получены и для других ароматических кислот, имеющих отличающиеся по своей природе заместителей в различных положениях бензольного кольца: электронодонорный заместитель – OH и электроноакцепторный заместитель – NO₂.

Как видно из рисунка, внутримолекулярный переход в исследуемой кислоте сопровождается образованием интермедиата, имеющим структуру с максимальным значением энергии вдоль пути исследуемого. Структурам типа А и В соответствуют минимумы на энергетической кривой ($E_1 = -420,7253$ а.е. - исходное и $E_2 = -420,7253$ а.е. конечное состояние), структуре типа С – максимум энергии ($E^\# = 420,6646$ а.е. - переходное состояние).

В таблице показаны значения энергии экстремальных точек энергетической кривой для ряда молекул ароматических кислот и рассчитаны активационные барьеры исследуемого протолитического процесса. Для молекулы бензойной кислоты, исходное и конечное состояние вырождены по энергии, поэтому значения ΔE_1 и ΔE_2 совпадают. По такой же причине совпадают значения энергии в случае симметричных структур, например, при пара-положении заместителя по бензольному кольцу - нитро и гидроксидной группой.

Таблица

Энергетические параметры водородотропии в некоторых ароматических кислотах

Кислота	E_1 , а.е.	E_2 , а.е.	$E^\#$, а.е.	ΔE_1 , кДж/моль	ΔE_2 , кДж/моль
Бензойная	-420,7253	-420,7253	-420,6646	159,3678	159,3678
О-гидроксibenзойная	-495,9113	-495,9111	-495,85252	154,32689	153,80179
М-гидроксibenзойная	-495,9186	-495,9186	-495,85805	158,96299	158,96299
П-гидроксibenзойная	-495,9222	-495,9222	-495,86194	158,21263	158,21263
О-нитробензойная	-625,1366	-625,1383	-625,07409	164,120005	168,583355
М-нитробензойная	-625,1523	-625,1528	-625,08974	164,25128	165,56403
П-нитробензойная	-625,1521	-625,1521	-625,08936	164,72387	164,72387

Как видно из таблицы, согласно квантово-химическим расчетам в приближении DFT наличие гидроксид-заместителя в бензольном кольце ароматического кислоты приводит к понижению активационного барьера процесса внутримолекулярной миграции атома водорода карбоксильной группы, в результате повышения электронной плотности бензольного кольца. Введение нитрозаместителя приводит к повышению активационного барьера, в результате дезактивирующего действия NO_2 -заместителя. Кроме того, полученные результаты подтверждают классические представления о повышении протолитической способности ароматических кислот, имеющих заместителей в орто-положении, по сравнению с мета- или пара-изомеры.

Таким образом, энергетическая разница внутримолекулярных переходов, рассчитанная в базисе B3LYP 6-31G ++ для ряда ароматических кислот, полученная при моделировании перехода атома водорода карбоксильной группы, позволяет прогнозировать протолитические свойства исследуемых объектов. Кроме того, согласно DFT вычислениям, природа заместителей и их положение влияет на процесс водородотропии в ароматических углеводородах в газовой фазе.

Литература

1. Нургалиев Н.У., Стадник И.Л., Никольский С. Н., Масалимов А.С. Исследование реакции протонного обмена 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с ароматическими кислотами методом ЭПР-спектроскопии. // Труды VII Междунар. науч. конф. Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан – 2030». – Караганда, 2004. Вып. 1. – С. 420-423.
2. Масалимов А.С., Бочарова А.В., Курманова А.Ф., Хасанова Е.Р., Никольский С.Н. ЭПР-спектроскопия протолитической способности карбоновых кислот // Вестник КарГУ, сер. хим. - 2009.- №3 (55). - С.4-10.

КОНЦЕПЦИЯ ХАОТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ ОТОБРАЖЕНИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ, ВЯЗКОСТИ И ИСПАРЯЕМОСТИ МЕТАЛЛОВ

Макашева А.М., Малышев В.П.

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда

В работах [1-4] предложена, статистически обоснована и на справочном материале проверена концепция хаотизированных частиц. Она состоит в попытке объединения представлений о твердом, жидком и газообразном состояниях вещества по общности выражения их бесструктурной, хаотизированной составляющей.

В качестве теоретической основы единой концепции хаотизированных частиц для твердого, жидкого и газообразного состояний вещества использованы распределение Больцмана и информационная энтропия Шеннона.

Распределение Больцмана относится к кинетической энергии хаотического движения частиц и тем самым выражает чисто тепловую характеристику системы. При каждой температуре среднее значение тепловой энергии в расчете на моль равно RT . Так как качественное изменение состояния вещества (плавление, кипение) происходит при определенной температуре, то степень хаотизации веществ в этих точках может быть охарактеризована определенными величинами средней тепловой энергии, соответственно RT_m и RT_b . Ввиду этого по распределению Больцмана можно рассчитать доли частиц с меньшей и большей, чем эти критические величины, энергией при каждой температуре и в каждом состоянии вещества – твердом, жидком и газообразном.

Таким образом, согласно распределению Больцмана и критическим значениям средней тепловой энергии в точках плавления и кипения можно выделить три класса частиц, присутствующих во всех агрегатных состояниях: кристаллоподвижные, пароподвижные и жидкоподвижные.

Все три класса таких частиц: кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных, в целом создают более или менее упорядоченное множество в каждом из трех состояний вещества. Суммарно доленое значение этих классов