

Козлова О.К., магистрант;  
Курманова А.Ф., доц., канд. хим. наук;  
Кутжанова К.Ж., доц., канд. хим. наук;  
Пустолайкина И.А., доц., канд. хим. наук  
(КарГУим.Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан)

## **КВАНТОВО ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЫ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Салициловая (2-гидроксibenзойная) кислота (2-НОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>СООН) представляет собой сложное соединение, которая является более сильной кислотой, чем её мета- и пара-аналоги, так как водородная связь с гидроксильной группой частично насыщает притяжение протона к карбоксильному иону.

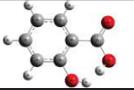
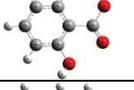
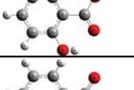
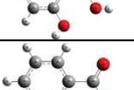
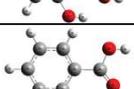
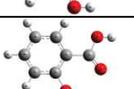
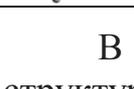
Известно, что салициловая кислота и ее производные в органических апротонных растворителях образуют как внутримолекулярную (ВВС), так и межмолекулярную водородную связь (МВС) между фенольным гидроксильным и соседней карбонильной группой. Реакционная способность бензольного кольца салициловой кислоты определяется наличием двух заместителей с противоположными мезомерным и индуктивным эффектами: донорной гидроксильной функциональной группой и акцепторной карбоксильной, а также образованием внутримолекулярной водородной связи, которая позволяет стабилизировать карбоксилат-ион, что приводит к повышению ее кислотности.

Для установления наиболее кинетически устойчивой структуры модели молекулы салициловой кислоты, мы предприняли попытку апробации некоторых наиболее широко используемых ab-initio методов в неограниченном Хартри-Фоковском приближении – Unrestricted Hartree-Fock (UHF). Кроме того, проведены теоретические исследования с привлечением одного из последних модернизированных версий полуэмпирического подхода – метод РМ6, позволяющего получать корректные результаты с меньшей затратой расчетного времени. Такой подход позволил выявить аналогию в закономерностях полученных расчетных значений геометрических параметров исследуемой молекулы, ее ротамеров, и сделать обоснованный выбор наиболее оптимального метода расчета для дальнейших квантово-химических исследований.

Исходя из данных, полученных как полуэмпирическим расчетом, так и неэмпирическим вычислениям, наименее устойчивой моделью молекулы является модель, в которой гидроксильный атом водорода ориентирован в сторону кислого атома водорода карбоксильной

группы и, соответственно, по причине пространственных эффектов вызывает повышение энергии исследуемой структуры.

**Таблица 1 – Полные энергии ротамеров салициловой кислоты, полученные в некоторых неэмпирических и полуэмпирическом квантово-химических приближениях**

Ротамер	$E_{\text{tot}}$ , а.у.			
	STO-3G	3-21G	6-31G	PM6
 I	-486,82287478	-490,42935106	-492,96956109	-0,16714822
 II	-486,71020476	-490,23970900	-492,77766808	-0,00055082
 III	-486,81189009	-490,40749344	-492,95064780	-0,16714979
 IV	-486,82384152	-490,42774570	-492,96737307	-0,17189478
 V	-486,82081735	-490,42239846	-492,96409380	-0,16946225
 VI	-486,83194791	-490,44193042	-492,98152377	-0,17999588
 VII	-486,83406058	-490,44460049	-492,98431660	-0,18177174
 VIII	-486,82187508	-490,42360565	-492,96448041	-0,16941353

В то же время, модели VI и VII являются наиболее устойчивыми структурами модельных молекул салициловой кислоты, поскольку обладают наименьшими значениями полных энергий. Как мы можем увидеть из полученных результатов, эти две модели структуры салициловой кислоты обладают примерно одинаковой устойчивостью. Так, например, согласно неэмпирическим расчетам с использованием базиса 3-21G  $\Delta E = E_{\text{tot}}^{\text{VI}} - E_{\text{tot}}^{\text{VII}} \approx 7$  кДж/моль, что в полной мере может быть объяснено с точки зрения равновероятности их существования. В обоих случаях карбоксильная группа компланарна бензольному кольцу. Поворот карбоксильной группы относительно гидроксигруппы приводит к различному положению водородных связей двух ротамеров. В результате за счет межмолекулярных водородных связей в конденсированном состоянии вероятно существование обеих димерных форм.