

КВАНТОВА ХІМІЯ:

**Дослідження протонування
органічних сполук**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ
КАФЕДРА АНАЛІТИЧНОЇ ТА ТОКСИКОЛОГІЧНОЇ ХІМІЇ

**КВАНТОВА ХІМІЯ:
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТОНУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ
СПОЛУК**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
для студентів факультету хімії та фармації

ОДЕСА
ОНУ
2023

УДК 541:547.022
К321

Укладачі:

Д. В. Снігур, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Жуковецька, аспірант кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

Р. Є. Хома, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Рецензенти:

Т. О. Кіосе, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

О. М. Гузенко, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано вченою радою факультету
хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 8 від 12 травня 2023 р.*

К321 **Квантова хімія.** Дослідження протонування органічних сполук [Електронний ресурс] : електрон. метод. вказівки для студентів ф-ту хімії та фармації / уклад. : Д. В. Снігур, О. М. Жуковецька, Р. Є. Хома. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2023. – 22 с. – 0,9 МБ.

Методичні вказівки складено відповідно до програми курсу «Квантова хімія». Дані методичні вказівки розроблені для студентів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти факультету хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова, які навчаються за спеціальністю 102 «Хімія» й стануть у нагоді при опануванні дисципліни «Квантова хімія».

УДК 541:547.022

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. Постановка квантово-хімічного дослідження кисотно-основних властивостей похідних 6,7- дигідроксибензо[b]пірилію	7
2. Кисотно-основні перетворення похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію	9
Перелік питань для самоконтролю	18
Список рекомендованої літератури	20

ВСТУП

Квантова хімія – фундаментальна дисципліна, яка розглядає застосування квантово-механічних законів до вивчення хімічних явищ і процесів на атомно-молекулярному рівні.

Квантова хімія заснована на законах квантової механіки, яка описує поведінку мікрочасток. Природа мікросвіту суттєвим образом відрізняється від природи макросвіту. Людство почало усвідомлювати це в кінці ХІХ – на початку ХХ століття. Тоді вважалося, що мікрооб'єкти можна описати класичною механікою у поєднанні із статистикою. Так, наприклад, була створена молекулярно-кінетична теорія теплоти, яка добре описувала ряд спостережуваних явищ. На відміну від речовини, світло представляли як специфічну матерію, яка безперервно розподіляється в деякій області простору. Досліди по дифракції світла виявили його хвильові властивості, а електромагнітна теорія Максвела розкрила єдність природи світла, радіохвиль і рентгєнівських променів. В той час вважалося, що всі зміни, які спостерігаються як в речовині, так і у випромінюванні, безперервні – енергії часток, траєкторії, всі характеристики міняються не стрибкоподібно, а безперервно. На принципі безперервності було побудовано і класичне уявлення про взаємодію світла з речовиною. Проте незабаром виявився ряд незрозумілих ефектів, які жодним чином не могли бути пояснені з точки зору класичної механіки і електродинаміки. Так, виявилась незрозумілою поведінка теплоємності кристалів при низьких температурах, не зрозуміло було, чому вільні електрони не дають внесок у теплоємність металів, нарешті було встановлено різку розбіжність експериментальної і теоретичної картин спектру теплового випромінювання атомів («ультрафіолетова» та «інфрачервона» катастрофи). Для пояснення «ультрафіолетової» катастрофи М. Планк в 1900 році запропонував гіпотезу про те, що світло випромінюється/поглинається дискретними порціями – квантами. А. Ейнштейн, спираючись на уявлення М. Планка, висловив припущення про те, що світло не тільки поглинається та випромінюється порціями, але і по-

ширюється аналогічно – квантами. Квант світла було названо фотоном.

У досліді Е. Резерфорда вперше була встановлена ядерна модель атома: в центрі знаходиться дуже маленьке ядро, що має позитивний заряд, навколо знаходяться негативно заряджені електрони.

В 1913 році Н. Бор запропонував першу неklasичну модель атома – модель атома Бора. В цій моделі електрони вважались корпускулами, які при цьому мають дивні властивості. Ці властивості визначені у постулатах моделі:

1. Електрони можуть знаходитися лише на строго визначених орбітах – стаціонарних орбітах, при цьому атом не поглинає і не випромінює світло.

2. Перехід електронів може здійснюватися тільки з однієї стаціонарної орбіти до іншої.

З цієї моделі витікали відразу безліч важливих наслідків: вдалося описати лінійчаті спектри атомів, магнітні моменти атомів, оцінити радіуси орбіт та швидкості обертання електронів на них. Безумовно, модель атома Бора не могла пояснити будову більш складних, не воднеподібних атомів.

В даний час квантова хімія є теоретичною основою всіх розділів хімії – органічної та неорганічної, фізичної хімії, різних видів спектроскопії тощо. Квантова хімія успішно вирішує багато наукових завдань – у стиковці з багатьма видами спектроскопії за її допомогою вивчається будова речовини, досліджуються механізми хімічних реакцій, в тому числі і на поверхні; досліджуються біологічні та біологічно-активні речовини, фізико-хімічні властивості яких пов'язані з їх атомною та електронною будовою; дослідження структури нових матеріалів, таких як, наприклад, високотемпературні надпровідники, форми елементарного вуглецю, комплекси перехідних металів тощо.

Результатом застосування методів квантової хімії є інформація про густину електронних станів, розподіл електронної густини й розрахунок різних спектроскопічних даних, таких як коливальні спектри, електронні та рентгенівські спектри, оптичні спектри, параметри спектрів ядерного і електронного магнітних резонансів.

Основною складовою квантової хімії є квантова механіка, так що іноді квантову хімію називають квантовою механікою молекул. Насправді вона включає набагато ширший круг проблем, ніж власне квантова механіка молекул, спираючись на широкий спектр експериментальних хімічних досліджень, а також на численні закономірності, які сформульовані у рамках теоретичних уявлень хімії.

Проте математична основа квантової хімії визначається апаратом квантової механіки, основне рівняння якої ввів у 1926 р. Е. Шредінгер. Подальший бурхливий розвиток ідей квантової хімії призвів до того, що в 1930 р. запропоновано систему одноелектронних рівнянь, яку пізніше назвали рівняннями Хартрі-Фока, що зумовила розвиток квантової хімії на багато років вперед.

Практично одночасно ці рівняння були отримані також американським ученим Дж. Слетером.

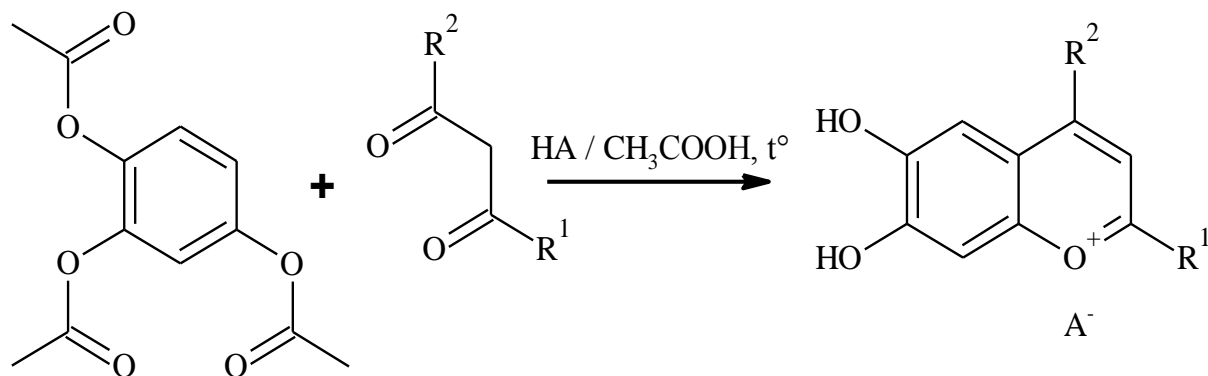
В 1998 р. Нобелівської премії були удостоєні Уолтер Кон та Джон Попл, роботи яких виконані у 60-ті роки, стали фундаментальним внеском в теорію взаємодії атомів і молекул та поведінки молекул в їхньому моделюванні. Нобелівськими преміями були також нагороджені інші хіміки, які також внесли вагомий внесок у розвиток квантової хімії: Л. Полінг – за теорію гібридизації та Р. Гоффманн та К. Фукуї – за розробку узагальненої квантової теорії протікання хімічних реакцій.

Сучасні квантово-хімічні програмні пакети дозволяють розраховувати об'єкти, такі як білки, форми елементарного вуглецю, що містять сотні і тисячі атомів, а також тверді тіла, в яких містяться атоми перехідних елементів, лантанної і актиноїди.

Дані методичні вказівки розроблені для студентів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти факультету хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова, які навчаються за спеціальністю 102 «Хімія» й стануть у нагоді при опануванні дисципліни «Квантова хімія».

1. Постановка квантово-хімічного дослідження кисотно-основних властивостей похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію

Загальна схема конденсації пірогалолу А з β-дикарбонільними сполуками виражається наступним рівнянням, а досліджувані сполуки наведено в таблиці 1:



Таблиця 1

Деякі параметри синтезу похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію

Вихідні β-дикетони	о-ДОХ	R ¹	R ²	A ⁻	Вихід о-ДОХ, %
1a	1b	-CH ₃	-CH ₃	Cl ⁻	60–75
2a	2b			Cl ⁻	62–70
3a	3b	-CF ₃	-CH ₃	Cl ⁻	39–43
4a	4b	-CF ₃	-t-Bu	Cl ⁻	35–45
5a	5b	-CF ₃	-CF ₃	Cl ⁻	10–12
6a	6b	-CF ₃		Cl ⁻	21–28
7a	7b	-CF ₃		Cl ⁻	20–25
8a	8b		-CH ₃	ClO ₄ ⁻	65–76
8a	8c		-CH ₃	Cl ⁻	45–55
8a	8d		-CH ₃	Br ⁻	50–55
9a	9b		-CH ₃	ClO ₄ ⁻	40–60
10a	10b		-CH ₃	ClO ₄ ⁻	62–69

Оптимізація геометричних параметрів, обчислення відповідних енергій Гіббса та загальної енергії однієї точки були проведені в програмі Orca 4.2.1 [Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Comput, Mol. Sci.* 2018. Vol. 8. P. e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>] з використанням B3LYP [Becke A. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 1372–1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>; Lee C., Yang W., Parr R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 37. P. 785–789. <https://doi/10.1103/PhysRevB.37.785>] функціоналу густини. Використовували різні базисні набори, зокрема 6–31G (d, p) [Hehre W., Ditchfield R., Pople J. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56. P. 2257–2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>], 6-311+G (2d, p) [Frisch M., Pople J., Binkley J. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80. P. 3265–3269. <https://doi.org/10.1063/1.447079>], def2-SVP [Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7. P. 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>]. У всіх розрахунках ефекти розчинення у воді були враховані через модель сольватації CPCM [Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J. Phys. Chem.* 1998. Vol. 102. P. 1995–2001. <https://doi.org/10.1021/jp9716997>; Takano Yu, Houk K. Benchmarking the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for aqueous solvation free energies of neutral and ionic organic molecules. *J. Chem. Theor. Comput.* 2005. Vol. 1. P. 70–77. <https://doi.org/10.1021/ct049977a>]. Схему прискорення RIJCOSX використовували у всіх розрахунках в середовищі Orca [Neese F. An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix. *J. Comput. Chem.* 2003. Vol. 24.

P. 1740–1747. <https://doi.org/10.1002/jcc.10318>; Neese F., Wennmohs F., Hansen A., Becker U. Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A “chain-of-spheres” algorithm for the Hartree-Fock exchange. *Chem. Phys.* 2009. Vol. 356. P. 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.036>].

Для визначення найбільш стабільних форм барвників (на прикладі похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію) у заданих діапазонах рН розраховували термодинамічні параметри за допомогою методу DFT. Геометрію та корекцію ентропії здійснювали методом B3LYP/6-31G (d, p). У випадку бромпохідної використовувати базовий набір def2-SVP, оскільки популярний набір 6-31G (d, p) не можна застосовувати для атома Броду. Крім того, щоб показати, що обраного рівня обчислення достатньо, для форм барвника розраховували енергію однієї точки B3LYP з базисним набором 6-311+G (2d, p).

2. Кислотно-основні перетворення похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію

Раніше при вивченні спектрів поглинання 2,4-заміщених 6,7- і 7,8-дигідроксибензопірилієвих сполук було виявлено, що вони існують у вигляді трьох забарвлених форм.

Найбільш детально досліджено стан о-ДОХ у розчинах на прикладі 8b, 9b та 10b. Кислотно-основні властивості цих барвників у розчинах вивчали за допомогою спектрофотометрії та кольориметрії, а також із залученням DFT-розрахунків. Отриманий набір даних УФ-видимих спектрів поглинання 8b-10b обробляли методом кольориметрії і в середовищі програми SpectroCalc-H5A [Sovyn O. R., Patsay I. O. Computer program "SpectroCalc-H5A" for spectrophotometric determination of acid dissociation constants. *Methods and objects of chemical analysis*. 2012. Vol. 7. P. 74–80.] (табл. 2).

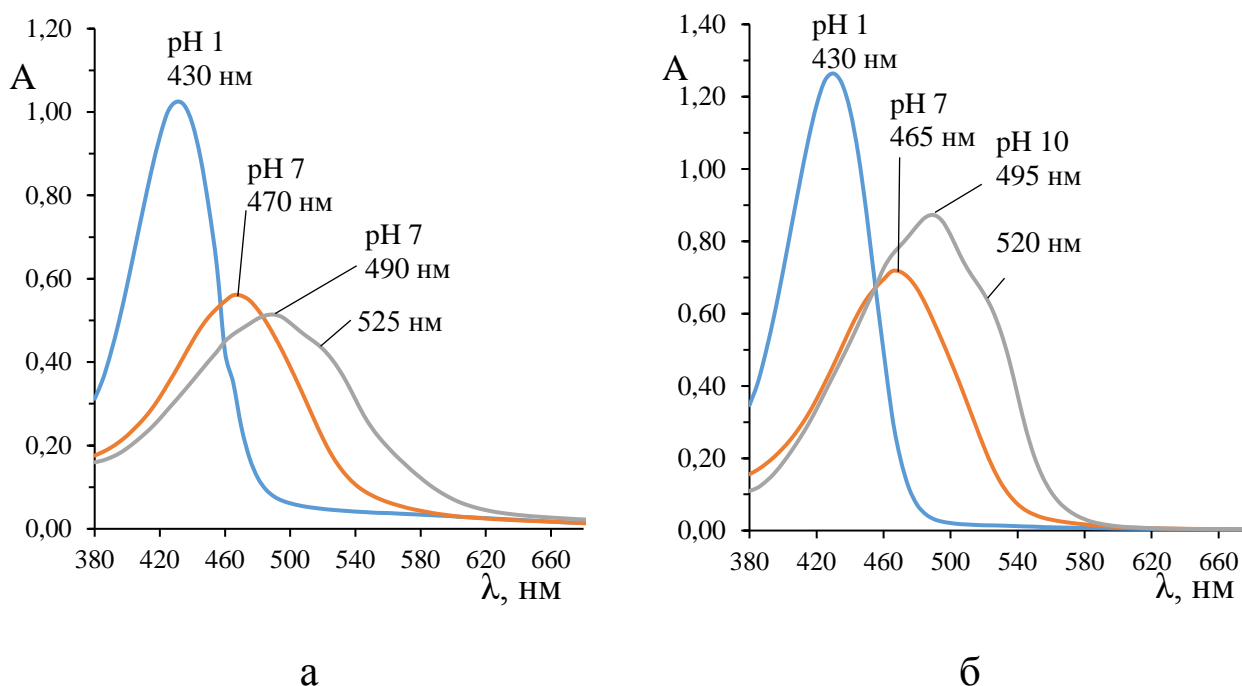


Рис. 1. Спектри поглинання сполук 9b (а) та 10b (б); $C_L = 4 \cdot 10^{-5}$; $l = 1$ см

Зміни в спектрах поглинання та колірних характеристиках барвників 8b–10b подібні. Як видно з рис. 1, у кислому середовищі при рН 1 сполуки 9b та 10b мають вузьку інтенсивну смугу поглинання з максимумом при 430 нм. З підвищенням рН до 7 спостерігається батохромний зсув на 30–35 нм, що супроводжується гіпохромним ефектом. В лужному середовищі при рН 10 спостерігається одна широка смуга поглинання з максимумом при 490–495 нм і вираженим плечем при 520–525 нм.

На кривій залежності питомої колірної відмінності від рН (рис. 2) присутні п'ять максимумів, які вказують на існування шести іонних форм. Абсциса кожного максимуму знаходиться при певному значенні рН, що чисельно дорівнює відповідному значенню pK_a .

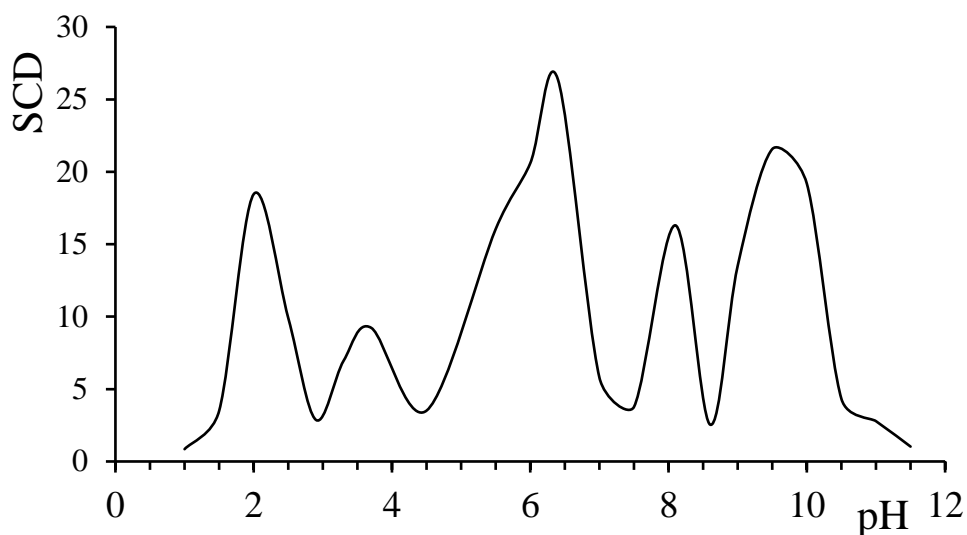


Рис. 2. Зміна питомої колірної відмінності розчинів 10b залежно від рН

Таблиця 2

Значення констант іонізації для сполук 3b-7b

pK_a	3b	4b	5b	6b	7b
pK_1	$2,4 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$
pK_2	$3,8 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$
pK_3	$6,3 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,1$
pK_4	$7,6 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,1$
pK_5	$10,4 \pm 0,1$	$10,1 \pm 0,2$	$10,4 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,2$

Таблиця 4

Значення констант іонізації для сполук 8b-10b

pK_a	8b		9b		10b	
	КМ	СФМ	КМ	СФМ	КМ	СФМ
pK_1	$2,4 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
pK_2	$3,7 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,1$
pK_3	$6,3 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,2$
pK_4	$8,0 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,2$
pK_5	$9,7 \pm 0,2$	$9,9 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,1$	$9,3 \pm 0,2$	$9,2 \pm 0,1$	$9,4 \pm 0,1$

Як видно з даних табл. 4, введення атомів Хлору та Броду в молекулу порівняно з незаміщеною молекулою сполуки 8b призводить до збільшення кислотних властивостей відповідних функціональних груп.

Для визначення найбільш стабільних форм барвників 8b, 9b, 10b у певних діапазонах рН розраховували термодинамічні параметри для серії структур (рис. 3) за допомогою підходу DFT. У разі 8b та 9b геометрії та корекції ентропії були знайдені методом B3LYP/6-31G (d, p), у випадку 10b – def2-SVP. Крім того, щоб показати, що обраного рівня обчислення достатньо, для форм барвника 8b розраховували енергію однієї точки B3LYP з базисним набором 6-311+G (2d, p).

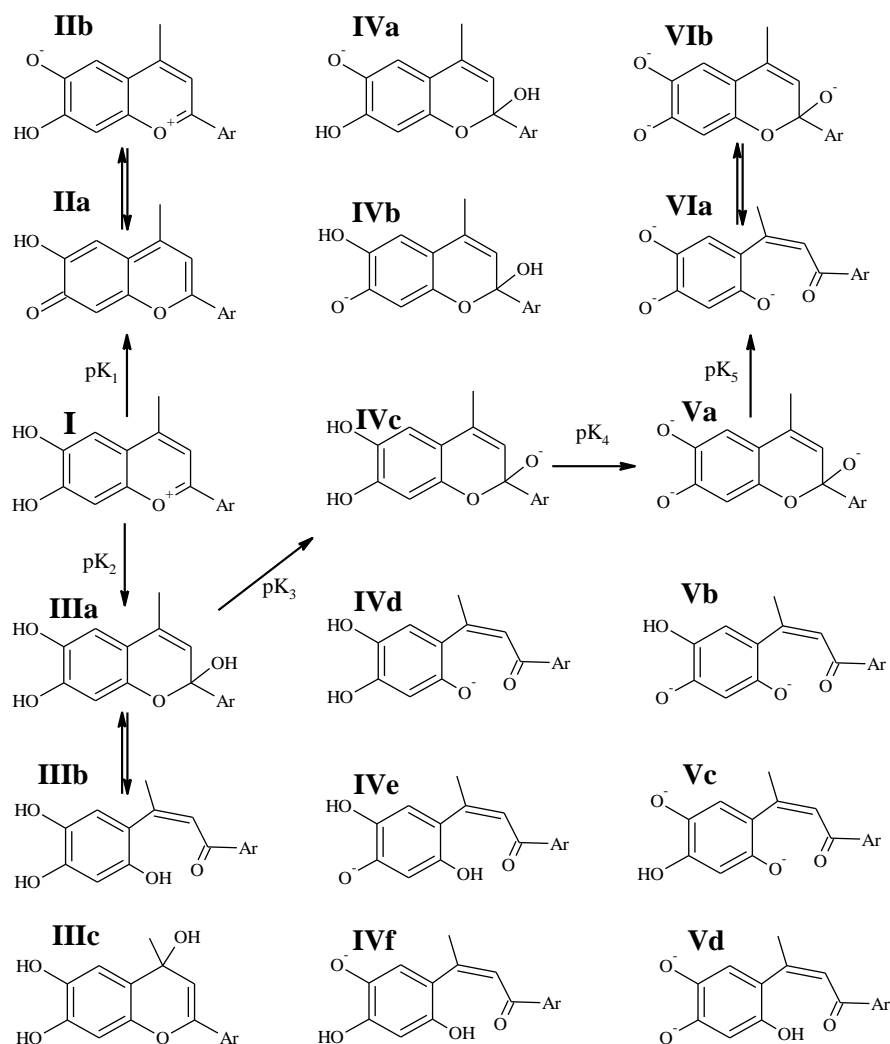


Рис. 3. Можливі протолітичні форми похідних 6,7-дигідроксибензопірилію

За даними РСА сполука 8b (рис. 4) є перхлоратом органічного катіону 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію та містить кристалізаційну воду. Структура планарна, що підтверджує ароматичний характер гетероциклу, а довжина зв'язків близька до літературних значень для пірилієвого катіону:

$$\text{O}-\text{C}2 = 1,335 \text{ \AA} (1,33-1,35 \text{ \AA}),$$

$$\text{C}2-\text{C}3 = 1,368 \text{ \AA} (1,36-1,38 \text{ \AA}),$$

$$\text{C}3-\text{C}4 = 1,396 \text{ \AA} (1,38-1,40 \text{ \AA}).$$

Структура розраховувалась прямим методом з використанням пакету програмного забезпечення SHELXTL. Локалізація атомів Гідрогену розрахована за картою відмінності електронної густини і знайдена за моделлю «наїзника» з $U_{\text{iso}} = nU_{\text{екв}}$ негідрогенового атома, пов'язаного із даним гідрогеновим ($n = 1,5$ для метильних груп та $n = 1,2$ для інших атомів Гідрогену). Структура уточнена за F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для негідрогенових атомів до $wR2 = 0,199$ за 3591 відображенням ($R1 = 0,086$ за 1410 відображеннями з $F > 4\sigma(F)$, $S = 0,853$).

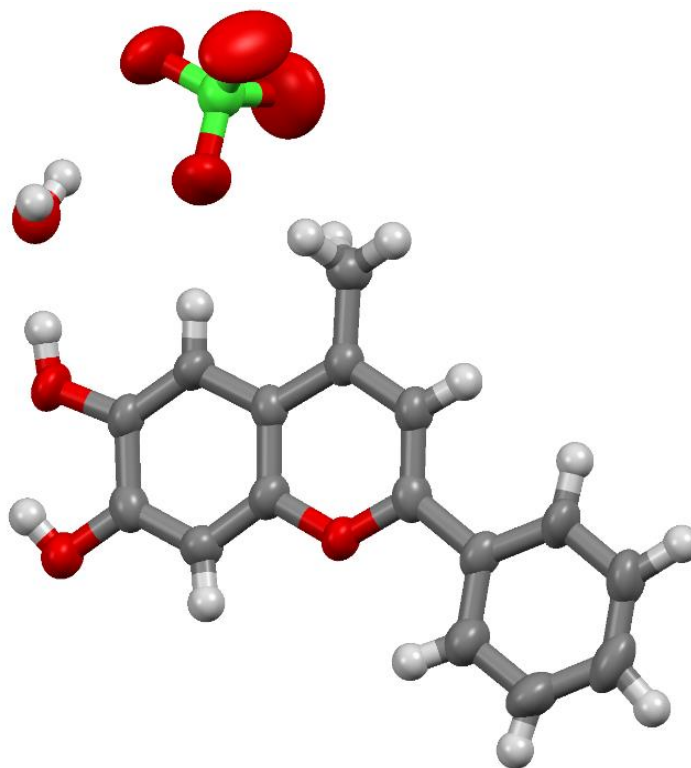


Рис. 4. Молекулярна структура 8b за даними РСА. Негідрогенові атоми представлені еліпсоїдами теплових коливань з вірогідністю 50 %

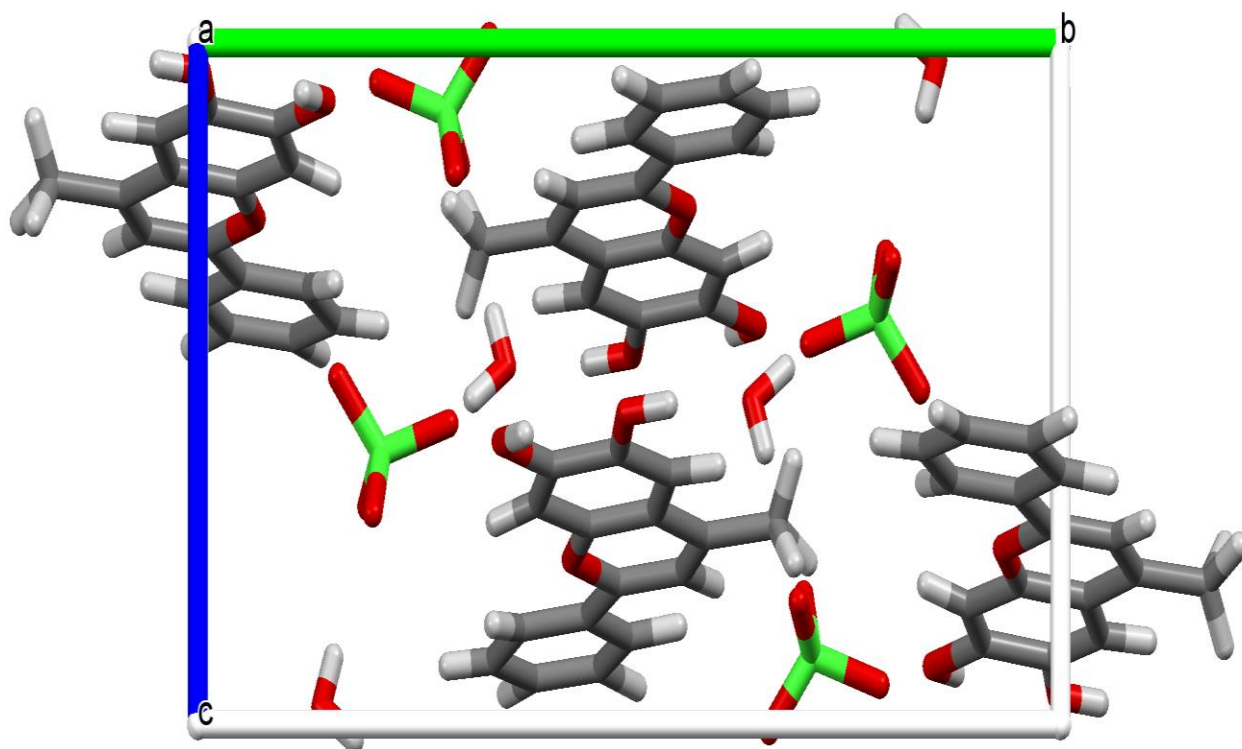


Рис. 5. Упаковка молекул 8b в кристалі

Кристали 8b – моноклінні. При 293 К параметри решітки:

$$a = 9,778(1),$$

$$b = 17,371(2),$$

$$c = 10,356(2) \text{ \AA},$$

$$\beta = 113,87(2),$$

$$V = 1608,5(5) \text{ \AA}^3,$$

просторова група P21/c, $d_{\text{calc}} = 1,531 \text{ г/см}^3$.

Монокатіонна форма, структура якої підтверджена РСА є стабільною у водному розчині за низьких значень рН, ця форма позначена як I на рис. 3. Зі збільшенням рН (pK_1) катіон бензопірилію перетворюється в хіноїдну основу IIa, однак через наявність гідроксильної групи в положенні 7 бензопірилієвого циклу можливе існування альтернативної цвітеріонної форми IIb. Подальше зниження кислотності середовища (pK_2) призводить до гідратації зворотньо утвореного катіона бензопірилію з одночасним утворенням трьох можливих структур IIIa-c.

Гемікетальний ізомер IIIa є продуктом приєднання гідроксилу в положення 2 катіона бензопірилію; халкон IIIb – це халкон, який

утворюється внаслідок розкриття піранольного циклу; продукт IIIc утворюється шляхом приєднання гідрокси-групи до четвертої позиції катіона бензопірилію. Наступне збільшення значень рН розчину (рК₃) призводить до депротонування з утворенням форм IVa-f. Не розглядалися можливі структури депротонування форми IIIc, оскільки було виявлено, що форма IIIc є менш стійкою. Треба відмітити, що на етапі оптимізації геометрії у всіх випадках структура IVc була перетворена на IVd, а отже, усі параметри для IVc та IVd ідентичні; залишено структуру IVc у схемі для повноти представлення. Перехід у більш лужне середовище (рК₄) призводить до подальшого депротонування з утворенням двозарядних форм Va-d. У сильнолужному середовищі (рК₅) можуть утворитися тризаряджені аніони VIa та VIb.

Розраховані вільні енергії Гіббса, їх відносна різниця та відповідні значення розподілу Больцмана представлено в табл. 5. Як видно, збільшення базисного набору лише незначно вплинуло на коефіцієнт розподілу розглянутих форм. Крім того, обчислені коефіцієнти розподілу дуже подібні у випадку 8b, 9b та 10b, що свідчить про однаковий характер та реакційну здатність досліджуваних сполук. Депротонування катіона бензопірилію призводить до утворення хіноїдної основи IIa, яка на 5,9 ккал/моль є більш стабільною, ніж альтернативна IIb. Подальше підвищення рН призводить до утворення халкону IIIb як основного продукту (96-99 %) та гемікеталю IIIa у кількостях приблизно 1-4 %. Утворення продукту IIIc енергетично не вигідне. Серед розглянутих моноаніонних форм IVa-f халкон IVe має найбільш стабільну геометрію, і є основною формою в діапазоні рН 6-8. Подальше збільшення значення рН призводить до утворення двох дианіонних форм Vb (0-1 %) та Vd (99-100 %). У лужному середовищі присутній тризарядний халконовий аніон VIa.

Таблиця 5

Розраховані вільні енергії Гіббса, відносна різниця вільної енергії Гіббса та значення розподілу Больцмана для можливих протолітичних форм

Форма	8b			8b			9b			10b		
	B3LYP/6-31G(d,p)			B3LYP/6-311+G(2d,p)			B3LYP/6-31G(d,p)			B3LYP/def2-SVP		
	G	dG, ккал/моль	B, %	G, %	dG, ккал/моль	B, %	G	dG, ккал/моль	B, %	G	dG, ккал/моль	B, %
I	-842,83	0,0	100	-843,07	0,0	100	-1302,44	0,0	100	-3415,50	0,0	100
IIa	-842,40	0,0	100	-842,65	0,0	100	-1302,01	0,0	100	-3415,07	0,0	100
IIb	-842,39	5,9	0,0	-842,64	5,9	0,0	-1302,00	5,9	0,0	-3415,07	5,7	0,0
IIIa	-918,80	2,4	1,6	-919,08	3,0	0,7	-1378,40	1,9	3,7	-3491,41	2,0	3,2
IIIb	-918,80	0,0	98,4	-919,08	0,0	99,3	-1378,40	0,0	96,3	-3491,42	0,0	96,8
IIIc	-918,79	7,4	0,0	-919,07	7,2	0,0	-1378,39	7,1	0,0	-3491,41	6,9	0,0
IVa	-918,30	13,3	0,0	-918,60	12,7	0,0	-1377,91	13,3	0,0	-3490,93	13,3	0,0
IVb	-918,31	9,5	0,0	-918,60	9,0	0,0	-1377,91	9,5	0,0	-3490,93	9,4	0,0
IVc	-918,29	21,7	0,0	-918,59	19,4	0,0	-1377,90	21,7	0,0	-3490,92	20,3	0,0
IVd	-918,29	21,7	0,0	-918,59	19,4	0,0	-1377,90	21,7	0,0	-3490,92	20,3	0,0
IVe	-918,33	0,0	100	-918,62	0,0	100	-1377,93	0,0	100	-3490,95	0,0	100
IVf	-918,32	6,3	0,0	-918,61	6,4	0,0	-1377,92	6,3	0,0	-3490,94	5,8	0,0
Va	-917,73	28,7	0,0	-918,06	23,4	0,0	-1377,34	29,4	0,0	-3490,36	29,2	0,0
Vb	-917,77	2,7	1,0	-918,09	2,6	1,1	-1377,38	4,3	0,1	-3490,40	4,8	0,0
Vc	-917,77	5,3	0,0	-918,09	6,0	0,0	-1377,37	6,5	0,0	-3490,40	7,0	0,0
Vd	-917,78	0,0	99,0	-918,10	0,0	98,9	-1377,39	0,0	99,9	-3490,41	0,0	100
VIa	-917,15	20,4	0,0	-917,51	15,6	0,0	-1376,76	17,3	0,0	-3489,80	17,7	0,0
VIb	-917,18	0,0	100	-917,53	0,0	100	-1376,79	0,0	100	-3489,83	0,0	100

На основі отриманих експериментальних даних та DFT-розрахунків запропоновано розширену схему кислотно-основних перетворень похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію в розчинах:

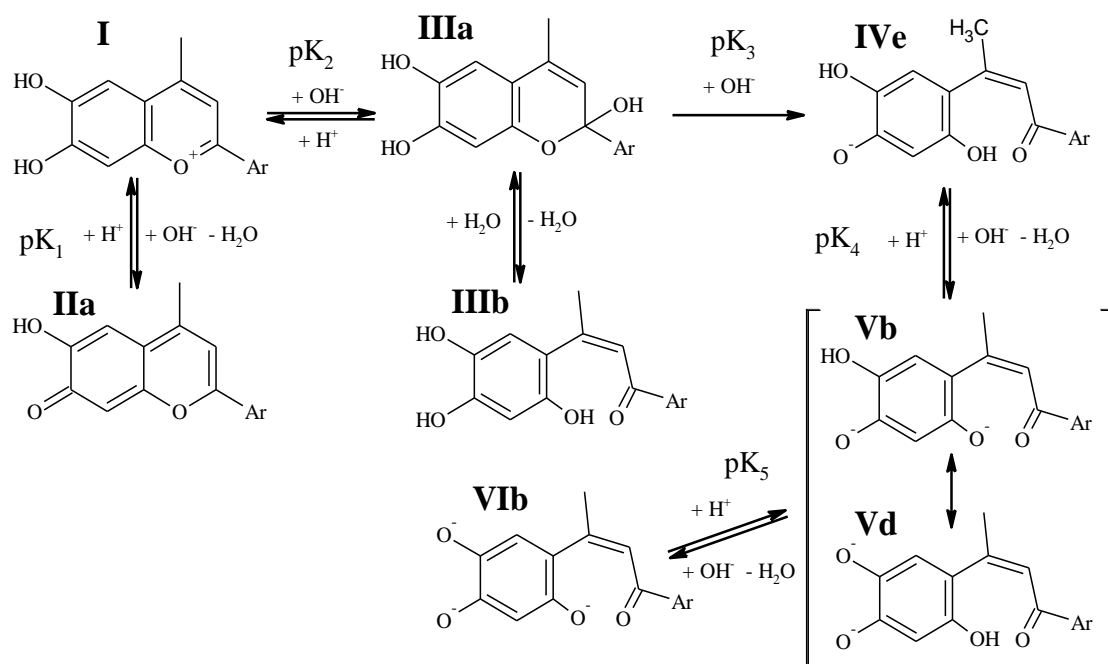


Рис. 6. Кислотно-основні перетворення похідних 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах

На основі одержаних величин pK_a обчислені діаграми розподілу рівноважних форм о-ДОХ в залежності від рН середовища, а на рис. 7 наведено відповідну діаграму розподілу для сполуки 8b.

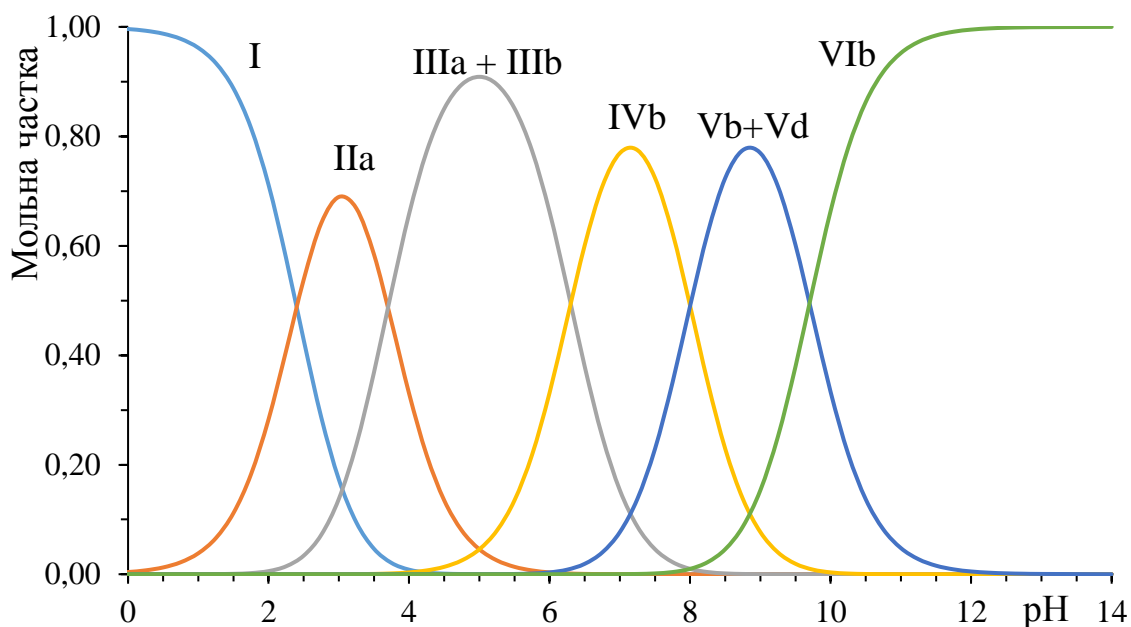


Рис. 7. Розподіл іонно-молекулярних форм сполуки 8b

Перелік питань для самоконтролю

1. Поясніть, як класична механіка описує хвильові властивості електромагнітного випромінювання?
2. Наведіть приклади суперечності між уявленнями класичної фізики та експериментальними даними.
3. Розкрийте фізичний зміст операторів квантової механіки.
4. У чому полягають властивості лінійності і самоспряженості оператора? Охарактеризуйте спектр оператора.
5. Що називають власними функціями та власними значеннями операторів?
6. Запишіть і охарактеризуйте умову комутування двох операторів.
7. Охарактеризуйте оператори імпульсу та енергії.
8. Охарактеризуйте умову нормованості функції $f(x)$.
9. Наближення Борна-Оппенгеймера.
10. Метод Хартрі-Фока для молекул та його недоліки.
11. Наближення МО ЛКАО. Рівняння Рутана. Хартрі-фоківська границя.
12. Метод самоузгодженого поля (СУП).
13. Наближення повного, часткового та модифікованого часткового нехтування диференціальним перекриванням.
14. Метод МО Хюккеля. Розширений метод Хюккеля. Походження молекулярних орбіталей та їх симетрична класифікація.
15. Наближення МО ЛКАО. Рівняння Рутана. Варіаційний принцип та теорія збурень у квантовій хімії. Концепція атомного базису.
16. Рівняння Хартрі-Фока-Рутана. Молекулярні інтеграли.
17. Неемпіричні (*ab initio*) квантово-хімічні методи розрахунку молекул.
18. Наближені способи СУП. Нульове диференціальне перекривання (НДП). Рівняння Рутана у наближенні НДП.
19. Сучасні напівемпіричні квантово-хімічні методи.
20. Аналіз хвильової функції. Розрахунок зарядів за Маллікеном і Левдіном.

21. Аналіз заселеності орбіталей на основі електростатичного потенціалу.
22. Аналіз заселеності орбіталей з урахуванням хвильової функції.
23. Базисні набори. Класифікація, види.
24. Сольватаційні моделі. Врахування впливу середовища при розрахунку.
25. Метод конфігураційної взаємодії (КВ) у межах наближення НДП.
26. Метод багатоконфігураційної взаємодії. Особливості та можливості методу.
27. Теорія функціоналу густини (ТФГ). Типи функціоналів – LDA, CGA та гібридні. Переваги та недоліки методу ТФГ.
28. Застосування квантової хімії для аналізу залежностей «структураластивість».
29. Рівняння Хартрі-Фока-Рутана. Молекулярні інтеграли.
30. Неемпіричні (*ab initio*) квантово-хімічні методи розрахунку молекул.

Список рекомендованої літератури

1. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*. 2020. Vol. 76, No 42. P. 131514.
<https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34>.
2. Снігур Д. В., Чеботарьов О. М., Барбалат Д. О., Щербакова Т. М. Синтез і хіміко-аналітичні характеристики фторовмісних похідних хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію. *Укр. хім. журн.* 2018. Т. 84, № 5. С. 50–55.
3. Fizer M., Fizer O., Barbalat D., Shishkina S., Snigur D. Structural peculiarities of new benzopyrylium dyes: X-ray, FT-IR, and DFT complex study. *J. Molec. Struct.* 2022. Vol.1252. Art. no. 132178.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132178>.
4. Snigur D., Fizer M., Chebotarev A., Lukianova O., Zhukovetska O. Spectroscopic and computational studies of erythrosine food dye protonation in aqueous solution. *Dyes and Pigments*. 2022. Vol. 198. Art. no. 110028.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.110028>.
5. Snigur D., Fizer M., Chebotarev A., Lukianova O., Bevziuk K. Protonation of quinoline yellow WS in aqueous solutions: Spectroscopic and DFT theoretical studies. *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 327. Art. no. 114881.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114881>.
6. Bevziuk K., Chebotarev A., Fizer M., Klochkova A., Pliuta K., Snigur D. Protonation of Patented Blue V in aqueous solutions: theoretical and experimental studies. *J. Chem. Sci.* 2018. Vol. 130. Art. no. 12.
<https://doi.org/10.1007/s12039-017-1411-2>.
7. Bevziuk K., Chebotarev A., Snigur D., Bazel Y., Fizer M., Sidey V. Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R. *J. Molec. Struct.* 2017. Vol. 1144. pp. 216–224.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.001>.

Навчальне видання

**КВАНТОВА ХІМІЯ:
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТОНУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ
СПОЛУК**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
для студентів факультету хімії та фармацевції

Електронне практичне видання

Укладачі:

**Снігур Денис Васильович
Жуковецька Олена Михайлівна
Хома Руслан Євгенійович**

В авторській редакції

Затвердж. авт. 16.07.2023. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним
забезпеченням для читання файлів формату PDF.
Обсяг 0,9 МБ. Зам. № 2619.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua