

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра неорганической химии

Засинец
Юлия Сергеевна

**Квантово-химические расчёты основности азолов в газовой
фазе и водном растворе**

Аннотация к дипломной работе

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент кафедры
неорганической химии
В.Э. Матулис

Минск, 2018

Реферат

В дипломной работе содержится 7 рисунков, 10 таблиц, 41 библиографический источник, 2 приложения. Количество страниц — 43.

Ключевые слова: *азолы, тетразолы, газофазная основность, константа основности в водном растворе, квантовохимические расчеты, таутомерия.*

Объекты исследования – 1,2,3-триазол, производные тетразола, содержащие в цикле заместители различной природы.

Цель работы – разработка оптимального метода расчёта констант основности азолов в водном растворе, определение преимущественного направления протонирования молекул азолов в газовой фазе и водном растворе, исследование влияния природы заместителей на относительную устойчивость протонированных форм.

Методы и методология исследования

Квантовохимические расчеты выполняли с использованием композитного метода G3MP2 и методов теории функционала плотности (DFT). Энергию сольватации вычисляли в рамках континуумных моделей PCM, CPCM и SMD. Для расчета констант основности в водном растворе использовали метод изодесмических реакций.

Результаты исследования

Для представительного ряда азолов выполнен сравнительный анализ результатов расчета констант основности в водном растворе с использованием различных моделей растворителя. Показано, что результаты, полученные при использовании модели PCM(G03) хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными, что позволяет использовать этот метод для надежного определения энергий протонирования новых соединений. Выполнены расчёты констант ионизации 1-метил-5R-тетразолов, для которых недавно были получены комплексные соединения с хлоридом меди (II) и методом рентгеноструктурного анализа определен способ координации лигандов в комплексах. Показано, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными – координация тетразольных лигандов в комплексах происходит наиболее основным атомом азота цикла.

Рэферат

У дыпломнай працы змяшчаецца 7 малюнкаў, 10 табліц, 41 бібліяграфічных крыніц, 2 дадаткі. Колькасць старонак - 43.

Ключавыя словы: азолаы, тэтразолаы, газафазная асноўнасць, канстанта асноўнасці ў водным раствору, квантавахімічныя разлікі, таўтамерыя.

Аб'екты даследавання - 1,2,3-трыазол, вытворныя тэтразола, якія змяшчаюць у цыкле намеснікі рознай прыроды.

Мэта работы - распрацоўка аптымальнага метаду разліку канстант асноўнасці азолаў у водным раствору, вызначэнне пераважнага напрамкі пратаніравання малекул азолаў у газавай фазе і водным раствору, даследаванне ўплыву прыроды намеснікаў на адносную ўстойлівасць пратаніраваных формаў.

Метады і метадалогія даследавання

Квантавахімічныя разлікі выконвалі з выкарыстаннем кампазітнага метаду G3MP2 і метадаў тэорыі функцыяналу шчыльнасці (DFT). Энергію сальватацыі вылічалі ў рамках кантынуўных мадэляў PCM, CPCM і SMD. Для разліку канстант асноўнасці ў водным раствору выкарыстоўвалі метады ізадэсмічных рэакцый.

Вынікі даследавання

Для прадстаўнічага шэрагу азолаў выкананы параўнальныя аналізы вынікаў разліку канстант асноўнасці ў водным раствору з выкарыстаннем розных мадэляў растваральніка. Паказана, што вынікі, атрыманыя пры выкарыстанні мадэлі PCM (G03) добра стасуюцца з адпаведнымі эксперыментальнымі дадзенымі, што дазваляе выкарыстоўваць гэты метады для надзейнага вызначэння энергій пратаніравання новых злучэнняў. Выкананы разлікі канстант іянізацыі 1-метыл-5R-тэтразолаў, для якіх нядаўна былі атрыманы комплексныя злучэнні з хларыдам медзі (II) і метадам рэнтгенаструктурнага аналізу вызначаны спосаб каардынацыі лігандаў у комплексах. Паказана, што вынікі разлікаў добра стасуюцца з эксперыментальнымі дадзенымі - каардынацыя тэтразольных лігандаў у комплексах адбываецца найбольш асноўным атамам азоту цыклу.

Abstract

The thesis contains 7 figures, 10 tables, 41 bibliographic sources, 2 applications. Number of pages — 43.

Key words: azoles, tetrazoles, gas-phase basicity, basicity constant in aqueous solution, quantum chemical calculations, tautomerism.

The objects of study - 1,2,3-triazole, tetrazole derivatives, containing substituents of different nature in the cycle.

The purpose of the work is to develop an optimal method of calculation the basicity constants of azoles in aqueous solution, determination of the preferred direction of protonation of azoles molecules in the gas phase and aqueous solution, and studying the influence of the nature of substituents on the relative stability of protonated forms.

Research methods and methodology

Quantum chemical calculations were performed using the composite method G3MP2 and density functional theory (DFT) methods. Solvation energy was calculated within the continuum models PCM, CPCM, and SMD. The method of isodesmic reactions was used to calculate basicity constants in aqueous solution.

Results of the study

A comparative analysis of the calculation results of the basicity constants in aqueous solution using different solvent models was performed for a representative number of azoles. It is shown that the results obtained using the PCM(G03) model are in good agreement with the corresponding experimental data, which makes it possible to use this method to reliably determine the protonation energies of new compounds. The ionization constants of 1-methyl-5R-tetrazoles have been calculated for which complex compounds with copper chloride (II) have been recently obtained and the method of coordination of ligands in the complexes has been determined by X-ray analysis. It is shown that the results of calculations are in good agreement with the experimental data – the coordination of tetrazole ligands in the complexes occurs by the most basic nitrogen atom of the cycle.