

**ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
ORGANIC MATTER TECHNOLOGY**

Научная статья

УДК 544.43:547-31

DOI: 10.26730/1999-4125-2024-4-70-78

**РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ НА УГЛЕРОДНЫХ АТОМАХ
АЛКОКСИЛЬНОЙ ЧАСТИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ****Пучков Сергей Вениаминович,
Непомнящих Юлия Викторовна**

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

*для корреспонденции: psv.toos@kuzstu.ru**Информация о статье**

Поступила:

01 марта 2024 г.

Одобрена после
рецензирования:

25 июля 2024 г.

Принята к публикации:

29 августа 2024 г.

Опубликована:

26 сентября 2024 г.

Ключевые слова:сложные эфиры, алкоксил,
квантово-химические
расчеты, заряды, химический
сдвиг, конформации, «кресло»,
«ванна»**Аннотация.**

Для сложных эфиров – метилацетата, этилацетата, пропилацетата, изопропилацетата, бутилацетата, втор-бутилацетата, трет-бутилацетата, пентилацетата, неопентилацетата, гексилацетата, 2-гексилацетата, 3-гексилацетата, а также циклогексилацетата для конформаций циклогексанола кресло и ванна – методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311+G (d, p) были рассчитаны эффективные заряды на всех типах атомов углерода алкоксильных фрагментов перечисленных сложных эфиров. Анализ заселенности проводили методом натуральных валентных орбиталей (NBO) по схемам Малликена (MPA) и по натуральной схеме (NPA). Показано, что при расчете по схеме NPA наблюдается хорошая корреляция в изменении заряда и химического сдвига на α -углеродном атоме алкоксильного фрагмента молекулы сложных эфиров первичных спиртов нормального строения при увеличении длины углеводородного скелета в ряду метилацетат, этилацетат, пропилацетат, бутилацетат, пентилацетат и гексилацетат. В ряду изопропилацетат, втор-бутилацетат, 2-гексилацетат, 3-гексилацетат, циклогексилацетат как величины зарядов, рассчитанные по схеме NPA, так и величины химических сдвигов на α -углеродных атомах алкоксильного фрагмента практически не зависят от величины и строения углеводородного радикала спирта, а величины зарядов, рассчитанные по схеме MPA, снижаются. По мере замещения атомов водорода при α -углеродном атоме в ряду метанол, этанол, 2-пропанол, трет-бутиловый спирт на метильные радикалы увеличивается величина химического сдвига и заряды, рассчитанные по схеме NPA, в изменении величин зарядов, рассчитанных по схеме MPA, явной зависимости не наблюдается. Сделан вывод о лучшем соответствии экспериментальным значениям химических сдвигов результатов расчета зарядов на углеродных атомах алкоксильных фрагментов предельных одноатомных спиртов, полученных по схеме NPA.

Для цитирования: Пучков С.В., Непомнящих Ю.В. Расчет распределения зарядов на углеродных атомах алкоксильной части сложных эфиров одноатомных спиртов квантово-химическими методами // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2024. № 4 (164). С. 70-78. DOI: 10.26730/1999-4125-2024-4-70-78, EDN: NTBEXF

Сложные эфиры предельных одноатомных спиртов как продукты или полупродукты промышленного органического синтеза находят широкое применение в промышленности: растворители, биотоплива, пищевая промышленность, парфюмерия и бытовая химия. Так, например, метиловые эфиры высших карбоновых кислот используют в качестве моторных топлив, получаемых из возобновляемых источников [1]. Этилацетат, мировое производство которого превышает 5 млн тонн в год – хороший растворитель, используемый в лакокрасочной, упаковочной, кожевенной, полиграфической, фармацевтической промышленности клеев [2]. Пропилацетат благодаря своей низкой токсичности и фруктовому запаху применяется в косметической промышленности [3]. В таком же качестве применяют и изопропилацетат [4,5]. Бутилацетат и циклогексилацетат применяют для растворения нитроцеллюлозы, хлоркаучука и других полимерных пленкообразующих веществ, а вторбутилацетат – в парфюмерии [6,7]. Гексилацетат – растворитель для жиров, масел, смол и полимеров [7].

Большинство сложных эфиров получают методами этерификации или переэтерификации [8]. Также сложные эфиры образуются в промышленных процессах окисления углеводородов, например, при получении циклогексанола и циклогексанона окислением циклогексана [9], и при получении карбоновых кислот жидкофазным окислением парафинов [9] подвергаются окислению с образованием побочных продуктов.

В процессе производства, хранения и использования сложных эфиров неизбежен их контакт с кислородом воздуха и, следовательно, окислительные превращения, приводящие к образованию би- и полифункциональных кислородсодержащих продуктов, снижающих эксплуатационные характеристики эфиров, а в промышленных процессах окисления приводящих к снижению селективности и выхода целевых продуктов.

Окисление сложных эфиров возможно как по ацильному, так и по алкоксильному фрагментам [10, 11]. Известно, что одним из определяющих факторов, влияющих на реакционную способность эфиров в реакциях окисления и направленность окислительных превращений, является распределение электронной плотности в молекуле сложного эфира [10]. Количественно электронную плотность можно оценить по величинам эффективных зарядов на атомах углерода органического соединения, рассчитанных с применением квантово-химических методов [12, 13]. Не все квантово-химические методы оптимально подходят для

решения той или иной задачи, поэтому для корректного выбора метода необходимо провести сравнительный анализ результатов квантово-химических расчетов по разным схемам.

Целью настоящей работы является выбор схемы расчета NPA – натуральная схема и MPA – схема Малликена наиболее подходящей для расчета эффективных зарядов на атомах углерода алкоксильной части сложных эфиров одноатомных алифатических спиртов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Оптимизацию геометрии всех структур проводили методом функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP в базе 6-311+G (d, p), как в работах [14, 15]. Анализ заселенности проводили методом натуральных валентных орбиталей (NBO) как по схеме Малликена (MPA), так и по натуральной схеме (NPA) [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были рассчитаны эффективные заряды на углеродных атомах в алкоксильных частях сложных эфиров предельных одноатомных спиртов. Результаты расчетов приведены в Таблице 1.

В качестве критерия правильности расчетов приняли корреляцию полученных значений эффективных зарядов на углеродных атомах алкоксильных фрагментов сложных эфиров с величинами химических сдвигов ядер ^{13}C (δ в м.д. относительно TMC) – снижение электронной плотности на атоме углерода под действием электрооакцепторной группы приводит к возрастанию величины химического сдвига и должно приводить к снижению отрицательного заряда на этом атоме [13, 17].

Из Таблицы 1 видно, что в ряду ацетатов первичных спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол, 1-бутанол, 1-пентанол, 1-гексанол) нормального строения заряд на α -углеродном атоме алкоксильного фрагмента, рассчитанный по схеме NPA, увеличивается при переходе от метилацетата к гексилацетату, что хорошо согласуется с характером изменения (возрастанием) величины химического сдвига на этих углеродных атомах сложных эфиров с коэффициентом корреляции $r=0.949$ (Рис. 1а).

Наблюдаемая зависимость, представленная на Рис. 1а, описывается линейной зависимостью с параметрами:

$$\delta = 65.89 + 68.12Z_{\alpha}, \quad (1)$$

где δ – величина химического сдвига, Z_{α} – заряд на α -углеродном атоме.

При этом в 1-бутилацетате, 1-пентилацетате и 1-гексилацетате как заряды, так и величины химических сдвигов практически не изменяются. Очевидно, что дальнейшее увеличение длины углеродной цепи алкоксильного фрагмента

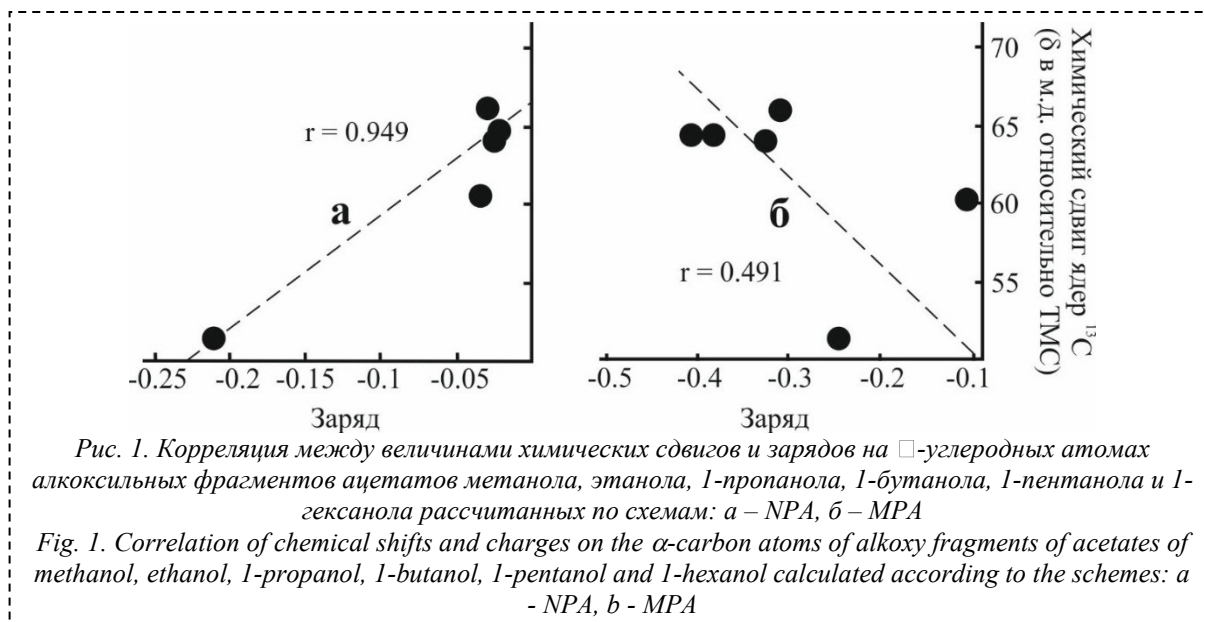
Таблица 1. Величины эффективных зарядов и химический сдвиг на атомах углерода алкоксильного фрагмента предельных одноатомных спиртов (Метод функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311+G (d, p) по схеме Малликена (MPA) и по натуральной схеме (NPA))

Table 1. Values of effective charges and chemical shift on the α -carbon atom of the alkoxy group of the primary alcohol esters (Density Functional Method (DFT) with Hybrid Functionality B3LYP in Basis 6-311 + G (d, p) by Malliken population analysis (MPA) and Natural population analysis (NPA))

Эфир	Атом С	Заряд		δ^{**}	Карбонильный атом С		
		MPA	NPA		Заряд		δ^{**}
					MPA	NPA	
Метилацетат	1	-0.248	-0.213	51.5	0.168	0.806	171.3
Этилацетат	1	-0.109	-0.035	60.4	0.214	0.809	170.7
	2	-0.526	-0.590	14.4			
Пропилацетат	1	-0.311	-0.029	66.1	0.241	0.809	170.7
	2	-0.110	-0.400	22.3			
	3	-0.532	-0.574	10.4			
Изопропилацетат	1*	-0.413	-0.590	21.9	0.142	0.811	170.3
	2	-0.171	0.114	67.5			
Бутилацетат	1	-0.328	-0.026	64.2	0.255	0.810	170.6
	2	-0.220	-0.397	31.1			
	3	-0.095	-0.381	19.4			
	4	-0.582	-0.568	13.8			
втор-Бутилацетат	1	-0.478	-0.591	21.1	0.150	0.809	170.2
	2	-0.201	0.126	72.0			
	3	-0.150	-0.393	29.1			
	4	-0.525	-0.577	9.6			
трет-Бутилацетат	2	-0.213	0.273	79.9	0.224	0.815	170.2
	1*	-0.387	-0.596	28.1			
Пентилацетат	1	-0.389	-0.025	64.6	0.262	0.810	170.6
	2	-0.242	-0.395	28.8			
	3	-0.081	-0.377	28.5			
	4	-0.173	-0.376	22.6			
	5	-0.615	-0.570	14.0			
Неопентилацетат	1	-0.534	-0.024	73.9	0.290	0.810	169.4
	2	0.310	-0.112	31.4			
	3*	-0.482	-0.572	26.6			
Гексилацетат	1	-0.395	-0.025	64.5	0.261	0.809	170.5
	2	-0.313	-0.395	31.7			
	3	-0.049	-0.375	25.9			
	4	-0.200	-0.373	29.0			
	5	-0.164	-0.378	22.7			
	6	-0.641	-0.569	14.0			
2- Гексилацетат	1	-0.451	-0.597	22.7	0.221	0.811	170.79
	2	-0.194	0.123	71.1			
	3	-0.296	-0.390	35.8			
	4	-0.068	-0.378	27.8			
	5	-0.274	-0.376	21.3			
	6	-0.451	-0.597	14.0			
3- Гексилацетат	1	-0.647	-0.574	9.6	0.176	0.811	170.274
	2	0.074	-0.399	27.2			
	3	-0.291	0.127	75.3			
	4	-0.379	-0.395	36.0			
	5	-0.060	-0.381	18.7			
	6	-0.640	-0.569	14.0			
Циклогексилацетат (кресло)	1	-0.686	0.117	72.3	0.254	0.812	170.1
	2,6*	-0.094	-0.397	32.2			
	3,5*	-0.331	-0.382	24.4			
	4	-0.340	-0.382	26.1			
Циклогексилацетат (ванна)	1	-0.311	0.120	72.3	0.254	0.812	170.1
	2,6*	-0.283	-0.401	32.2			
	3,5*	-0.314	-0.383	24.4			
	4	-0.332	-0.387	26.1			

* – средние значения для однотипных атомов углерода.

** – δ химический сдвиг ядер ^{13}C (в м.д. относительно ТМС) [18].



сложного эфира не будет сказываться на величинах эффективных зарядов и химических сдвигов на α-углеродных атомах. При применении для расчета схемы MPA корреляция между величинами химических сдвигов и эффективных зарядов наблюдается в значительно меньшей степени $r = 0.491$ (Рис. 16).

В алкоксильных фрагментах сложных эфиров первичных спиртов с прямой цепью наблюдается снижение эффективных зарядов на атомах углерода (схема расчета NPA) по мере удаления от функциональной группы, что хорошо согласуется со снижением величин химического сдвига на этих атомах с коэффициентами корреляции не ниже 0.97 (Таблица 1, Рис. 2). В случае применения схемы расчета MPA какой-либо корреляции между сравниваемыми величинами не наблюдается, за исключением этилацетата.

Наблюдаемые зависимости между величинами химических сдвигов и зарядами, рассчитанными по схеме NPA, представленные на Рис. 2а, описываются общей линейной зависимостью с параметрами:

$$\delta = (65.2 \pm 0.4) + (94.7 \pm 0.9)Z_i, \quad (2)$$

где δ – величина химического сдвига, Z_i – заряд на i углеродном атоме.

В ацетате первичного спирта 2,2-диметил-1-пропанола в алкоксильном фрагменте при удалении от функциональной группы происходит снижение как зарядов на атомах углерода (расчет по схеме NPA), так и величин химических сдвигов.

Сравнение результатов расчетов зарядов на атомах углерода в алкоксильных фрагментах молекул ацетатов вторичных спиртов 2-пропанола, 2-бутанола, 2-гексанола, 3-гексанола и циклогексанола, полученных по схемам NPA и

MPA, с величинами химических сдвигов (табл. 1) показало, что лучшая корреляция между величинами химических сдвигов и зарядов наблюдается при использовании схемы NPA.

В ряду ацетатов 2-пропанола, 2-бутанола, 2-гексанола, 3-гексанола, циклогексанола как величины зарядов, рассчитанные по схеме NPA, так и величины химических сдвигов на α-углеродных атомах практически не зависят от величины и строения углеводородного радикала спирта, в то время как величины зарядов на α-углеродных атомах ацетатов вторичных спиртов, рассчитанных по схеме MPA, снижаются по мере увеличения углеводородного радикала спирта, что не согласуется с экспериментальными данными (Таблица 1).

По мере замещения атомов водорода при α-углеродном атоме в ряду метанол, этанол, 2-пропанол, трет-бутиловый спирт на метильные радикалы увеличивается величина химического сдвига, вместе с этим на α-углеродном атоме увеличивается заряд, рассчитанный по схеме NPA, тогда как определенной закономерности в изменении заряда, рассчитанного по схеме MPA, не наблюдается.

Таким образом, можно заключить, что лучшая согласованность в закономерности распределения величин химических сдвигов и зарядов на углеродных атомах алкоксильных фрагментах алифатических одноатомных первичных и вторичных спиртов наблюдается при расчетах по схеме NPA.

Из приведенных в Таблице 1 данных о величинах химических сдвигов и зарядов на карбонильных атомах углерода ацетатов рассмотренных спиртов видно, что определенной связи между этими величинами и строением алкоксильных фрагментов сложных эфиров не наблюдается.

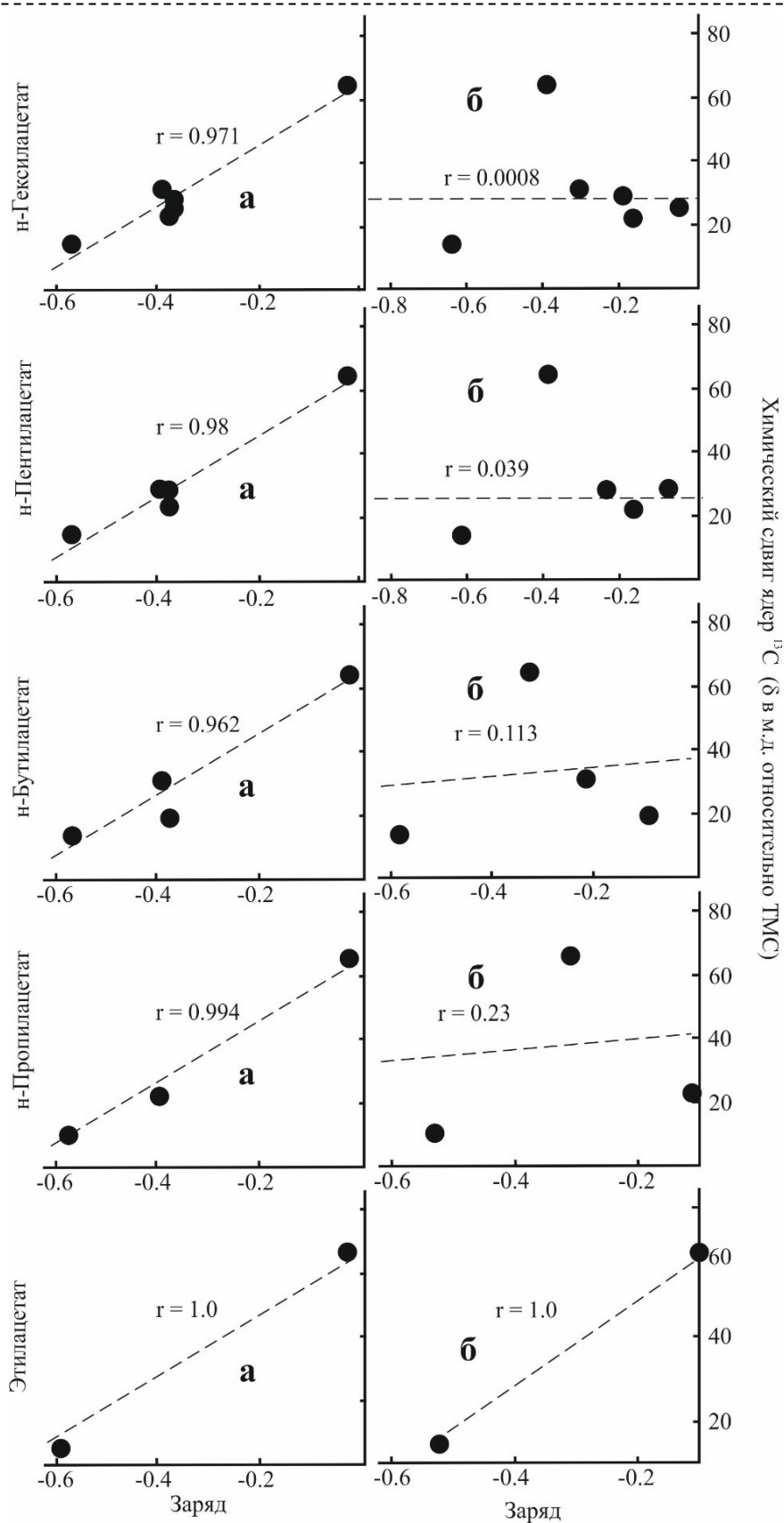


Рис. 2. Корреляция между величинами химических сдвигов и зарядов на атомах углерода алкоксильных фрагментов ацетатов первичных спиртов нормального строения, рассчитанных по схемам: а – NPA, б – MPA

Fig. 2. Correlation of chemical shifts and charges on carbon atoms of alkoxy fragments of primary alcohol acetates of normal structure, calculated according to the schemes: a – NPA, b – MPA

Известно, что на реакционную способность СН-связей алкоксильных фрагментов сложных эфиров в реакциях с пероксильными радикалами в процессах окисления оказывают влияние в том числе электронные факторы [10]. Так, например, по экспериментальным данным работы [10] при окислении циклогексилацетата в жидкой фазе парциальные константы скорости ($k^H \cdot 10^3$) по положениям 1, 2 и 6, 3 и 5, 4 составляют соответственно: 18,2, 0,31, 0,52, 3,7. При сопоставлении значений констант скоростей с величинами химических сдвигов и зарядами (NPA) на атомах углерода алкоксильного фрагмента циклогексилацетата (Таблица 1) видно, что при переходе от углеродных атомов в положении 2 и 6 к углеродному атому в положении 4 увеличивается реакционная способность СН-связей алкоксильного фрагмента циклогексилацетата в реакции окисления, снижается величина химического сдвига и увеличивается величина отрицательного заряда. Линейная зависимость парциальных констант (k^H) от величины химического сдвига (δ) для циклогексилацетата в положениях 2 и 6, 3 и 5, 4 обеих конформаций описывается уравнением:

$$k^H = 6.13 \cdot 10^{-3} - 0.17 \cdot 10^{-3} \delta. \quad (3)$$

Зависимости парциальных констант от величин зарядов (NPA) на атомах углерода спиртового фрагмента циклогексилацетата описываются уравнениями для конформаций «кресло» и «ванна», соответственно:

$$k^H = -0.48 \cdot 10^{-3} - 7.81 \cdot 10^{-3} Z_i, \quad (4)$$

$$k^H = -17.8 \cdot 10^{-3} - 62.4 \cdot 10^{-3} Z_i. \quad (5)$$

Что касается положения реакционной способности СН-связи спиртового фрагмента циклогексилацетата в положении 1, то наряду с величиной электронной плотности, определяемой индуктивным эффектом электроноакцепторной сложноэфирной группы, значительное влияние на нее оказывает стабилизация образующегося углеродцентрированного радикала за счет образования трехэлектронной связи с участием пары электронов кислорода. Поэтому делать выводы на основании соотношений величины парциальной константы с величинами химического сдвига и заряда на атоме углерода в положении 1 некорректно.

Линейные зависимости относительной реакционной способности (χ^H) СН-связей алкоксильного фрагмента циклогексилацетата от величин химического сдвига (δ) и заряда на атомах углерода (NPA) могут быть выражены уравнениями, соответственно:

$$\chi^H = 24 - 9.3 \delta. \quad (6)$$

$$\chi^H = -0.43 + 0.11 Z_i. \quad (7)$$

Уравнение (7) общее для конформаций «кресло» и «ванна».

По результатам квантово-химических расчетов, приведенных в работе [19], относительная реакционная способность СН-связей в положениях 1, 2, 3 и 4, алкоксильного фрагмента бутилформиата, в реакциях окисления составляет соответственно 19,2, 3,5, 16,85, 1.

Линейная зависимость относительной реакционной способности СН-связей (χ^H) от величины химического сдвига (δ) для алкоксильного фрагмента сложного эфира н-бутанола по положениям описывается уравнением:

$$\chi^H = 17 - 1.5 \delta. \quad (8)$$

Зависимость относительной реакционной способности СН-связей (χ^H) от величин зарядов (NPA) для алкоксильного фрагмента сложного эфира н-бутанола по положениям описывается уравнением:

$$\chi^H = -0.54 + 0.02 Z_i. \quad (9)$$

Полученные зависимости (3-9), очевидно, имеют частный характер, поскольку величина реакционной способности СН-связей органических соединений в реакциях окисления зависит как от строения субстрата, так и от строения и, следовательно, от реакционной способности пероксильного радикала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oppong F. [et al.] Esters as a potential renewable fuel: A review of the combustion characteristics // *Fuel Processing Technology*. 2022. V. 229. 107185 DOI: 10.1016/j.fuproc.2022.107185.
2. Wan J.-P. Solvents as Reagents in Organic Synthesis (Reactions and Applications) // *The Applications of Acetone and Ethyl Acetate*. 2017. P. 161–197. DOI: 10.1002/9783527805624.ch5.
3. Lee J.-W., Trinh C.T. Towards renewable flavors, fragrances, and beyond // *Current Opinion in Biotechnology*. 2020. V. 61. P. 168–180. DOI: 10.1016/j.copbio.2019.12.017).
4. Yadav G. D., Mujeebur Rahuman M. S. M. Synthesis of fragrance and flavour grade esters: activities of different ion exchange resins and kinetic studies // *Clean Techn Environ Policy* 2003. V. 5. P. 128–135. DOI: 10.1007/s10098-003-0196-9.
5. Ogliaruso M. A., Wolfe J. F. Synthesis of Carboxylic Acids, Esters and Their Derivatives // John Wiley & Sons Ltd, 1991. 684 p. DOI: 10.1002/9780470772423.
6. Горохова Н. С. Применение сложных эфиров в парфюмерной промышленности // *Вестник современных исследований*. 2018. № 11. С. 310–311.
7. Грехов Л. В., Марков В. А. Эфиры – перспективные альтернативные моторные топлива для дизельных двигателей // *Транспорт на альтернативном топливе*. 2010. № 3. С. 62–71.
8. Weber W. P., Gokel G. W. Synthesis of Esters // *Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry*. 1977. V. 4. P. 85–95. DOI: 10.1007/978-3-

642-46357-06.

9. Перкель А. Л., Воронина С. Г., Фрейдин Б. Г. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 793–809. DOI: 10.1070/RC1994v063n09ABEH000116.

10. Пучков С. В., Бунеева Е. И., Перкель А. Л. Реакционная способность СН-связей циклогексилоросилового фрагмента циклогексилоросилового фрагмента по отношению к трет-бутилпероксирадикалу // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 6. С. 828–835.

11. Непомнящих Ю. В., Пучков С. В., Перкель А. Л., Арнацкая О. И. Реакционная способность СН-связей метилгексаноата по отношению к трет-бутилпероксирадикалу // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 2. С. 163–169.

12. Fulmer G. R. [et al.] NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist // Organometallics. 2010. V. 29. P. 2176–2179. DOI: 10.1021/om100106e.

13. Пучков С. В., Непомнящих Ю. В. Расчет распределения зарядов на атомах спиртов квантово-химическими методами // Вестник Кузбасского государственного технического

университета. 2023. Т. 157. № 3. С. 44–51. DOI: 10.26730/1999-4125-2023-3-44-51.

14. De Vleeschouwer F. [et al.] Electrophilicity and Nucleophilicity Index for Radicals // Org. Lett. 2007. V. 9. № 14. P. 2721–2724. DOI: 10.1021/ol071038k.

15. Sun X.-H. [et al.] Calculation of the rate constants for concerted elimination reaction class of hydroperoxyl-alkyl-peroxyl radicals // Theor. Chem. Acc. 2017. 136:64. P. 1–12. DOI: 10.1007/s00214-017-2086-y.

16. Gangadharan R., Sampath K. First Order Hyperpolarizabilities, NPA and Fukui Functions of Cyclohexanone by Density Functional Theory Method // Acta Physica Polonica A. 2015. V. 127. № 3. P. 748–752. DOI: 10.12693/APhysPolA.127.748.

17. Echart A. Substituent Effects on ¹³C NMR Chemical Shifts in the Saturated Framework of Primary Aliphatic Derivatives // Organic Magnetic Resonance. 1980. V. 13. № 5. P. 68–371.

18. Online Spectral Database. Режим доступа: <https://spectrabase.com/> – [20.02.24].

19. Zaras A. M. [et al.] A chemical kinetic investigation on butyl formate oxidation: ab-initio calculations and experiments in a jet-stirred reactor // Energy & Fuels. 2017. V. 31. № 6:6194. P. 1–34. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00686.

© 2024 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Пучков Сергей Вениаминович, кандидат хим. наук, доцент, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), psv.toos@kuzstu.ru

Непомнящих Юлия Викторовна, кандидат хим. наук, доцент, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), nyuv.toos@kuzstu.ru

Заявленный вклад авторов:

Пучков Сергей Вениаминович – постановка исследовательской задачи, обзор соответствующей литературы, проведение квантово-химических расчетов, анализ данных, выводы, написание текста.

Непомнящих Юлия Викторовна – обзор соответствующей литературы, проведение квантово-химических расчетов, анализ данных, выводы, написание текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

CHARGE DISTRIBUTION CALCULATION FOR ALKOXY CARBON ATOMS OF ESTERS BY QUANTUM CHEMICAL METHODS

Sergey V. Puchkov,
Yulia V. Nepomnyashchikh

T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University

*for correspondence: psv.toos@kuzstu.ru

**Article info**

Received:

01 March 2024

Accepted for publication:

25 July 2024

Accepted:

29 August 2024

Published:

26 September 2024

Keywords: esters, alkoxy group, quantum chemical calculation, charges, chemical shift, conformation, «chair», «boat».

Abstract.

For methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, isopropyl acetate, butyl acetate, sec-butyl acetate, tert-butyl acetate, pentyl acetate, neopentyl acetate, hexyl acetate, 2-hexyl acetate, 3-hexyl acetate, as well as cyclohexyl acetate for cyclohexanol conformations, «chair» and «boat», by the method of density functional theory (DFT) with hybrid functionality B3LYP in basis 6-311 + G (d, p), effective charges were calculated on all types of alkoxy group's carbon atoms of esters. Orbital occupation analysis was performed by natural valence orbitals (NBO) using Mulliken schemes (MPA) and natural scheme (NPA). It was shown that for calculation according to the NPA scheme, a good correlation is observed for the charge changes and chemical shift on the α -carbon atom of the alkoxy group of the primary alcohol esters having normal structure with an increase in the length of the hydrocarbon skeleton in the range of methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, pentyl acetate and hexyl acetate. In the row of isopropyl acetate, sec-butyl acetate, 2-hexyl acetate, 3-hexyl acetate, cyclohexyl acetate, both the values of charges calculated according to the NPA scheme and the values of chemical shifts on the α -carbon atoms of the alkoxy group practically do not depend on the value and structure of the alcohol hydrocarbon radical, and the values of charges calculated according to the MPA scheme are reduced. As hydrogen atoms are replaced at the α -carbon atom in the series methanol, ethanol, 2-propanol, tert-butyl alcohol with methyl radicals, the value of chemical shift increases and charges calculated according to the NPA scheme. In changing of charges values calculated according to the MPA scheme, there is no obvious dependence. It was concluded that the experimental values of chemical shifts and the results of charges calculation on carbon atoms of alkoxy group of saturated monohydric alcohols obtained according to the NPA scheme are good matched.

For citation: Puchkov S.V., Nepomnyashchikh Yu.V. Charge distribution calculation for alkoxy carbon atoms of esters by quantum chemical methods. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2024; 4(164):70-78. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2024-4-70-78, EDN: NTBEXF

REFERENCES

- Oppong F. [et al.] Esters as a potential renewable fuel: A review of the combustion characteristics. *Fuel Processing Technology*. 2022; 229:107185. DOI: org/10.1016/j.fuproc.2022.107185.
- Wan J.-P. Solvents as Reagents in Organic Synthesis (Reactions and Applications). *The Applications of Acetone and Ethyl Acetate*. 2017. P. 161–197. DOI: 10.1002/9783527805624.ch5.
- Lee J.-W., Trinh C.T. Towards renewable flavors, fragrances, and beyond. *Current Opinion in Biotechnology*. 2020; 61:168–180. DOI: 10.1016/j.copbio.2019.12.017.
- Yadav G.D., Mujeebur Rahuman M.S.M. Synthesis of fragrance and flavour grade esters: activities of different ion exchange resins and kinetic studies. *Clean Techn Environ Policy* 2003; 5:128–135. DOI: 10.1007/s10098-003-0196-9.
- Ogliaruso M.A., Wolfe J.F. Synthesis of Carboxylic Acids, Esters and Their Derivatives. John Wiley & Sons Ltd, 1991. 684 p. DOI: 10.1002/9780470772423.
- Gorohova N.S. Primenenie slozhnyh jefirov v parfjumernoj promyshlennosti. *Vestnik sovremennyh issledovanij*. 2018; 11:310–311.
- Grehov L.V., Markov V.A. Jefiry – perspektivnye al'ternativnye motornye topliva dlja dizel'nyh dvigatelej. *Transport na al'ternativnom toplive*. 2010; 3:62–71.
- Weber W.P., Gokel G.W. Synthesis of Esters. *Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry*. 1977; 4:85–95. DOI: 10.1007/978-3-642-46357-06.
- Perkel' A.L., Voronina, S.G., Freidin B.G. Degradation of the carbon chain in the liquid-phase oxidation of saturated compounds. *Russian Chemical Reviews*. 1994; 63(9):751–766. DOI: 10.1070/RC1994v063n09ABEH000116.
- Puchkov S.V., Perkel' A.L., Buneeva E.I. The Reactivity of C–H Bonds in the Cyclohexyloxy Moiety of Cyclohexyl Acetate toward the tert-Butylperoxy Radical. *Kinetics and Catalysis*. 2001; 42(6):751–758.
- Nepomnyashchikh Yu.V., Puchkov S.V., Perkel A.L., Amatskaya O.I. Reactivity of the C–H bonds of methyl hexanoate toward the tert-butylperoxy radical. *Kinetics and Catalysis*. 2012; 53(2):155–161. DOI: 10.1134/S0023158412020085.

12. Fulmer G.R. [et al.] NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics*. 2010; 29:2176–2179. DOI: 10.1021/om100106e.

13. Puchkov S.V., Nepomnyashchikh Yu.V. Charge distribution for alcohol atoms calculated by quantum chemical methods. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta=Bulletin of the Kuzbass State Technical University*. 2023; 3(157):44–51. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2023-3-44-51.

14. De Vleeschouwer F. [et al.] Electrophilicity and Nucleophilicity Index for Radicals. *Org. Lett.* 2007; 9(14):2721–2724. DOI: 10.1021/ol071038k.

15. Sun X.-H. [et al.] Calculation of the rate constants for concerted elimination reaction class of hydroperoxyl-alkyl-peroxyl radicals. *Theor. Chem. Acc.* 2017; 136(64):1–12. DOI: 10.1007/s00214-017-2086-y.

16. Gangadharan R., Sampath K. First Order Hyperpolarizabilities, NPA and Fukui Functions of Cyclohexanone by Density Functional Theory Method. *Acta Physica Polonica A*. 2015; 127(3):748–752. DOI: 10.12693/APhysPolA.127.748.

17. Ejchart A. Substituent Effects on ¹³C NMR Chemical Shifts in the Saturated Framework of Primary Aliphatic Derivatives. *Organic Magnetic Resonance*. 1980; 13(5):68–371.

18. Online Spectral Database. Access mode: <https://spectrabase.com/> [20.02.24].

19. Zaras A.M. [et al.] A chemical kinetic investigation on butyl formate oxidation: ab-initio calculations and experiments in a jet-stirred reactor. *Energy & Fuels*. 2017; 31(6:6194):1–34. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00686.

© 2024 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Sergey V. Puchkov, Dr. Sc. in Engineering, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 street Vesennaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), psv.toos@kuzstu.ru

Yulia V. Nepomnyashchikh, Dr. Sc. in Engineering, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 street Vesennaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), nyuv.toos@kuzstu.ru

Contribution of the authors:

Sergey V. Puchkov – formulation of a research problem, review of relevant literature, conducting quantum chemical calculations, data analysis, conclusions, writing a text.

Sergey V. Puchkov – review of relevant literature, conducting quantum chemical calculations, data analysis, conclusions, writing a text.

All authors have read and approved the final manuscript.

