

ТАУТОМЕРНЫЕ И ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ СЕМИХИНОННЫХ РАДИКАЛОВ

НИКОЛЬСКИЙ С.Н., МАСАЛИМОВ А.С.

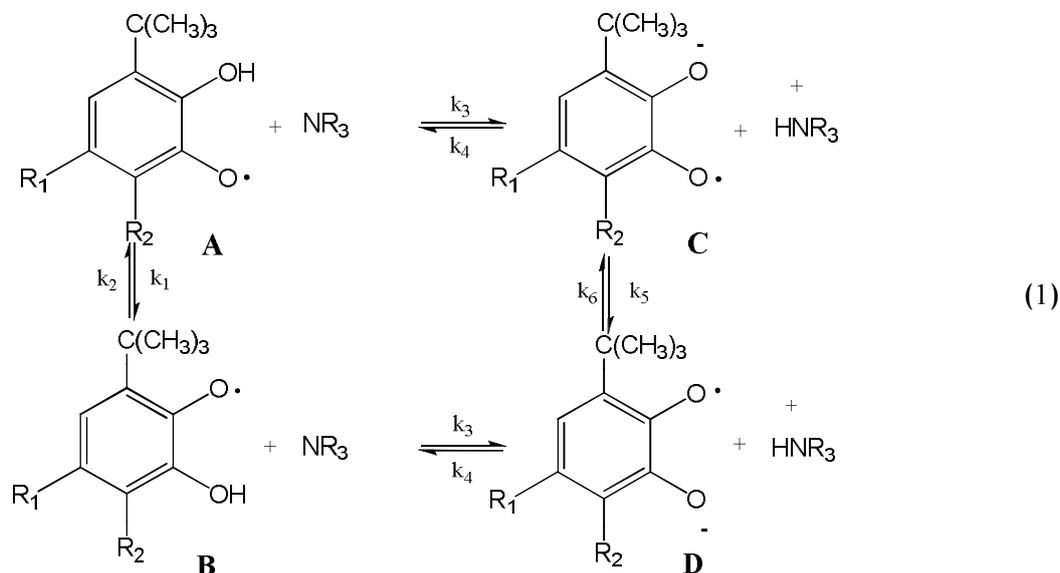
Карагандинский государственный университет имени Е.А.Букетова, Казахстан

E-mail: masalimov-as@mail.ru

Химическая динамика на протяжении длительного времени вызывает повышенный интерес различных групп исследователей, как с теоретической, так и экспериментальной точки зрения. Особенно это касается процессов относящихся к переносу протона и электрона – частиц, несомненно, играющих одну из важных ролей в химии [1-3]. Одним из немногих экспериментальных физических методов позволяющим непосредственно следить реакционной динамикой с участием протона является ЭПР-спектроскопия с временной шкалой процессов $10^6 - 10^9 \text{ c}^{-1}$ [4].

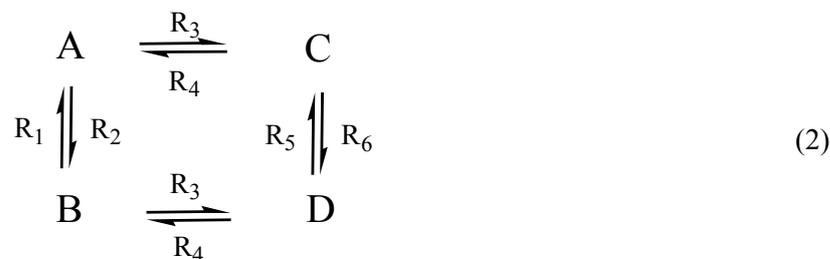
Феноксильные радикалы являются промежуточными продуктами различных химических и биохимических окислительно-восстановительных процессов, а стабильные семихинонные радикалы различного строения 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил (I), 4,6-ди-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксил (II) и 4-трифенилметил-6-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксил (III) могут быть использованы в качестве спиновых зондов для оценки кислотно-основных характеристик органических протонноакцепторов и сольватационных свойств неводных сред. Сверхтонкая структура спектров ЭПР этих радикалов весьма чувствительна к свойствам среды [5-10].

В качестве спиновых зондов стабильные семихинонные радикалы позволяют получать уникальную недоступную другим спектральным методам информацию о процессах внутримолекулярной и межмолекулярной динамики переноса и обмена протона с участием семихинонных радикалов и различных протонноакцепторов, которую можно представить следующей схемой:



в которой $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ для радикала I, $R_1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $R_2 = \text{Cl}$ для радикала II, $R_1 = \text{C}(\text{Ph})_3$ и $R_2 = \text{Cl}$ для радикала III. Частицы A, B, C и D представляют различные спектральные формы радикалов с соответствующими магнитно-резонансными параметрами. Процесс $A \rightleftharpoons B$ представляет собой таутомерию в нейтральном радикале со скоростями R_1 и R_2 , $C \rightleftharpoons D$ является катиотропией в ионной паре с соответствующим анион-радикалом, со скоростями R_5 и R_6 , а процессы $A \rightleftharpoons C$ ($B \rightleftharpoons D$) отражают суммарный процесс двухканальной реакции межмолекулярного протонного переноса со скоростями R_3 и R_4 .

В более удобной для дальнейшего использования форме четырехпрыжковую модель для радикалов I – III, можно представить в следующем виде:



Поведение группы спинов в магнитном поле описывается уравнением Блоха, которое является уравнением движения вектора объемной намагниченности [4,11-12]:

$$\frac{dG}{dt} + \left[\frac{1}{T_2} + i(\omega - \omega_0) \right] = -i\gamma_e H_1 M_z, \quad (3)$$

где $\omega_0 = \gamma_e H_0$, ω – резонансная частота, γ_e – гиромангнитное отношение для электрона, H_1 – переменное магнитное поле, M_z – объемная намагниченность, T_2 – время спин-спиновой релаксации.

Применяя модифицированное уравнение Блоха к вышеприведенной схеме 2, можно составить систему линейных уравнений и определить намагниченность каждой из частиц участвующих в реакции:

$$\begin{cases}
 0 = -\langle G_A \rangle (\alpha_A + R_1 + R_3) + \langle G_B \rangle R_2 + \langle G_C \rangle R_4 - i\gamma_e H_1 M_0 P_A \\
 0 = -\langle G_B \rangle (\alpha_B + R_2 + R_3) + \langle G_A \rangle R_1 + \langle G_D \rangle R_4 - i\gamma_e H_1 M_0 P_B \\
 0 = -\langle G_C \rangle (\alpha_C + R_5 + R_4) + \langle G_A \rangle R_3 + \langle G_D \rangle R_5 - i\gamma_e H_1 M_0 P_C \\
 0 = -\langle G_D \rangle (\alpha_D + R_6 + R_4) + \langle G_B \rangle R_3 + \langle G_C \rangle R_6 - i\gamma_e H_1 M_0 P_D
 \end{cases} \quad (4)$$

где G_A, G_B, G_C, G_D – намагниченность частиц А, В, С, D; P_A, P_B, P_C, P_D – вероятности образования частиц; $\alpha_A = (1/T_2) + i(\omega_A - \omega_0)$, $\alpha_B = (1/T_2) + i(\omega_B - \omega_0)$, $\alpha_C = (1/T_2) + i(\omega_C - \omega_0)$, $\alpha_D = (1/T_2) + i(\omega_D - \omega_0)$; ω_0 – частота поля излучения; $\omega_A, \omega_B, \omega_C, \omega_D$ – резонансные частоты для частиц; $1/T_2$ – ширина спектральной линии.

Сигнал поглощения ЭПР выражается мнимой частью суммарной комплексной намагниченности $\langle \bar{G} \rangle$ всех частиц, то есть $\langle \bar{G} \rangle = \sum_j \langle G_j \rangle$:

$$I(\omega) \propto \text{Im}(\bar{G}) \quad (5)$$

С учетом схемы 2 и уравнений 4 - 5 на алгоритмическом языке Fortran, для радикалов I - III был разработан пакет программ которые позволяют рассчитывать динамические спектры ЭПР рассматриваемых радикалов в различных внутри и межмолекулярных процессах. В качестве исходных данных в программах используются магнитно-резонансные характеристики радикальных частиц и скорости соответствующих процессов [6 - 9]. Выходные данные представляют собой набор теоретических спектров ЭПР радикалов и кинетические параметры реакции: константы скорости реакций и энергии активации, полученные с использованием статистической обработки.

На рисунках 1 – 2 представлена спектральная динамика, отражающая внутримолекулярный процесс вырожденной и невырожденной водородотропии $A \rightleftharpoons B$ в радикалах I и II соответственно в неводной среде – толуоле. Как видно из спектров при комнатной температуре наблюдаются усредненные спектры индивидуальных частиц, которые при понижении температуры и снижении скорости таутомерии превращаются в спектры индивидуальных частиц.

Кинетические параметры водородотропии, полученные симуляцией спектров ЭПР радикалов I - III, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Кинетические параметры водородотропии в семихинонных радикалах. Растворитель – толуол

Радикал		$K_p(293K)$	$k_1(293K)$ c^{-1}	E_1 кДж/моль	$k_{-1}(293K)$ c^{-1}	E_{-1} кДж/моль
I	эксп.	1	$(2,4 \pm 0,2) 10^9$	$12,2 \pm 2,0$	$(2,4 \pm 0,2) 10^9$	$12,2 \pm 2,0$
	теор.	1	$(2,51 \pm 0,09) 10^9$	$9,2 \pm 0,5$	$(2,51 \pm 0,09) 10^9$	$9,2 \pm 0,5$
II	эксп.	$1,2 \pm 0,2$	$(4,7 \pm 0,2) 10^8$	$17,4 \pm 2,0$	$(3,1 \pm 0,2) 10^8$	$15,9 \pm 2,0$
	теор.	$1,3 \pm 0,12$	$(4,69 \pm 0,12) 10^8$	$19,2 \pm 1,5$	$(3,35 \pm 0,11) 10^8$	$17,4 \pm 1,3$
III	эксп.	$5,5 \pm 0,3$	$(3,8 \pm 0,2) 10^8$	$8,4 \pm 2,0$	$(6,9 \pm 0,2) 10^7$	$23,0 \pm 1,0$
	теор.	$5,7 \pm 0,11$	$(4,21 \pm 0,12) 10^8$	$9,2 \pm 1,1$	$(7,35 \pm 0,12) 10^7$	$18,4 \pm 1,3$

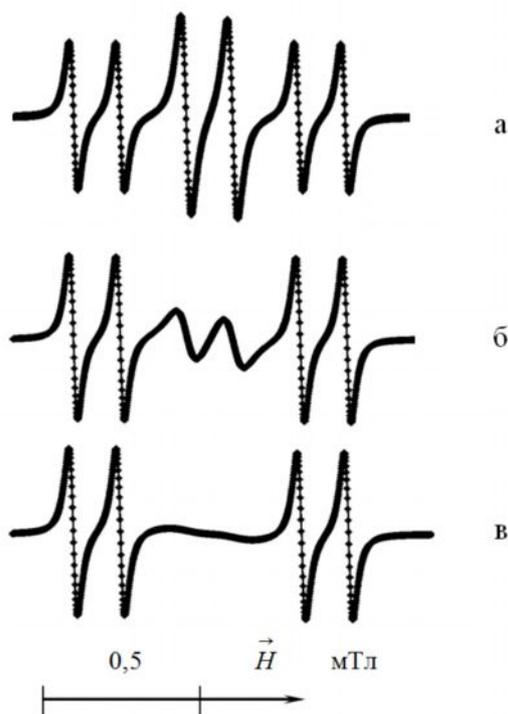


Рис. 1 – Спектры ЭПР радикала I в толуоле, при температурах, К: а) 333, б) 273, в) 213. – – экспериментальный спектр, ♦♦♦ – теоретический спектр

Обращает на себя внимание тот факт, что приведенные в таблице 1 кинетические параметры, полученные с использованием разработанного программного обеспечения, согласуются с данными полученными ранее, а наблюдаемые различия можно отнести к недостаткам традиционной методики.

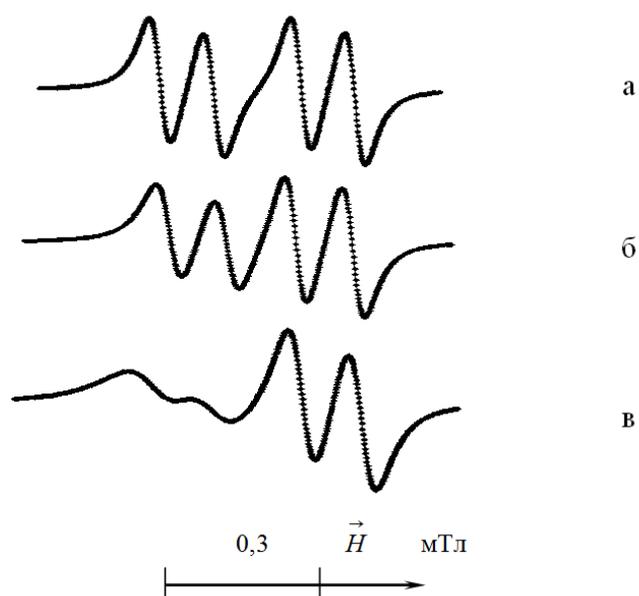


Рис. 2 – Спектры ЭПР радикала II в толуоле, при температурах, К: а) 373, б) 353, в) 253. – – экспериментальный спектр, ◆◆◆ – теоретический спектр

При добавлении в толуольные растворы радикалов I - III третичных аминов наблюдается спектральная картина представленная на рисунках 3 - 4, характерная для межмолекулярного переноса протона и соответствующая смещению равновесия $A \rightleftharpoons C$ ($B \rightleftharpoons D$) (см. схему 1) вправо, при комнатной температуре наблюдаются усредненные спектры ЭПР нейтральных радикалов $A \rightleftharpoons B$ которые при понижении температуры превращаются в спектры ЭПР анион-радикалов усредненных ионных пар с аммониевыми катионами $C \rightleftharpoons D$.

Кинетические параметры межмолекулярного протонного переноса от радикалов I - III к тебаину полученные с использованием разработанной программы представлены в таблице 2, здесь же для сравнения приведены аналогичные параметры полученные ранее [9].

Таблица 2 - Кинетические параметры протонного переноса от семихинонных радикалов к тебаину. Растворитель – толуол

Радикал		$K_p(293K)$ л/моль	$k_1(293K)$ л/моль·с	E_1 кДж/моль	$k_{-1}(293K)$ с ⁻¹	E_{-1} кДж/моль
I	эксп.	$1,8 \pm 0,3$	$(5,4 \pm 0,2) 10^8$	$17,2 \pm 6,0$	$(3,7 \pm 0,2) 10^7$	$48,2 \pm 4,0$
	теор.	$2,1 \pm 0,1$	$(6,09 \pm 0,10) 10^8$	$19,2 \pm 1,5$	$(4,35 \pm 0,12) 10^7$	$46,7 \pm 0,5$
II	эксп.	$8,5 \pm 0,4$	$(2,2 \pm 0,3) 10^8$	$1,7 \pm 6,0$	$(2,6 \pm 0,17) 10^5$	$49,0 \pm 4,0$
	теор.	$9,1 \pm 0,2$	$(2,51 \pm 0,09) 10^8$	$9,2 \pm 1,5$	$(3,35 \pm 0,05) 10^5$	$48,4 \pm 0,4$
III	эксп.	$6,2 \pm 0,3$	$(3,0 \pm 0,15) 10^7$	$1,0 \pm 6,0$	$(4,9 \pm 0,15) 10^3$	$64,6 \pm 4,0$
	теор.	$6,8 \pm 0,1$	$(4,51 \pm 0,12) 10^7$	$7,2 \pm 0,8$	$(7,35 \pm 0,12) 10^3$	$58,4 \pm 1,3$

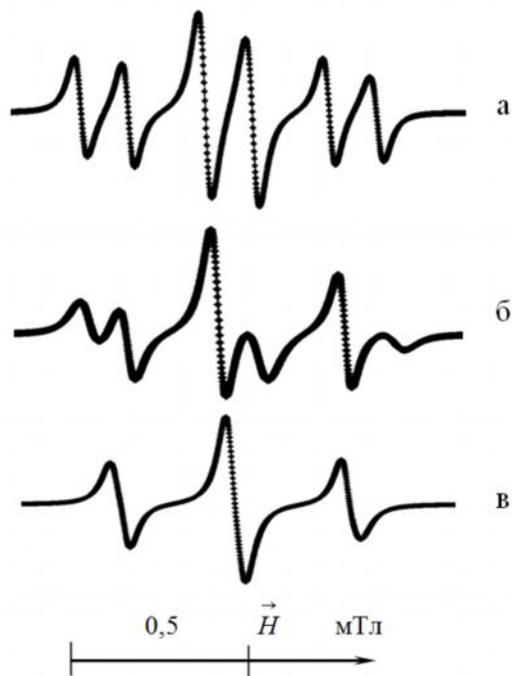


Рис. 3 – Спектры ЭПР системы I – тебаин в толуоле, при температурах, К: а) 268, б) 238, в) 216. – - экспериментальный спектр, ◆◆◆ – теоретический спектр

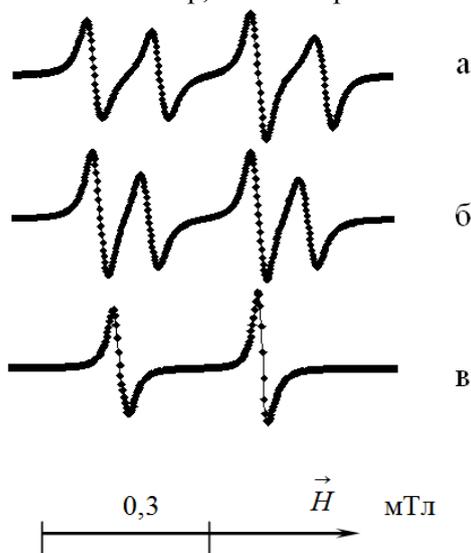


Рис. 4 – Спектры ЭПР системы III – тебаин в толуоле, при температурах, К: а) 305, б) 261, в) 246. – - экспериментальный спектр, ◆◆◆ – теоретический спектр

Кинетические параметры протонного переноса полученные с помощью программы для радикалов I – III и по известной методике представленные в таблице 2 отражают суммарный процесс двухканальной реакции и находятся в неплохом согласии друг с другом.

Катионотропия в ионных парах семихинонных анион-радикалов с аммониевыми катионами $C \rightleftharpoons D$ наблюдается при достаточно низких температурах в системе радикал – амин, сопровождается характерными изменениями в спектрах ЭПР радикальных частиц, обусловленными замедлением скоростей перехода между одинаковыми таутомерными формами анион-радикала I и различными для анион-радикалов II и III. На рисунках 5 - 6 представлены спектры ЭПР анион-радикалов I и III с аммониевыми катионами тебаиниевым и триэтиламмониевым соответственно.

В таблице 3 представлены кинетические параметры таутомерии в ионных парах семихинонных радикалов I – III полученные с помощью программы и по известной методике.

Таблица 3 - Кинетические параметры катионотропии в ионных парах семихинонных анион-радикалов с аммониевыми катионами. Растворитель – толуол

Анион-радикал	Катион		$k_1(213\text{K})$ с^{-1}	E_1 кДж/моль	$k_{-1}(213\text{K})$ с^{-1}	E_{-1} кДж/моль
I	тебаиниевый	эксп.	$(1,1 \pm 0,9) 10^7$	$12,5 \pm 3,0$	$(1,1 \pm 0,9) 10^7$	$12,5 \pm 3,0$
		теор.	$(1,45 \pm 0,12) 10^7$	$18,6 \pm 0,4$	$(1,45 \pm 0,12) 10^7$	$18,6 \pm 0,4$
II	тебаиниевый	эксп.	$(5,4 \pm 0,2) 10^5$	$7,5 \pm 3,0$	$(3,6 \pm 0,3) 10^5$	$39,3 \pm 3,0$
		теор.	$(7,51 \pm 0,08) 10^5$	$9,2 \pm 1,5$	$(4,35 \pm 0,11) 10^5$	$38,4 \pm 1,3$
III	триэтиламмониевый	эксп.	-	-	-	-
		теор.	$(1,14 \pm 0,07) 10^6$	$6,2 \pm 0,5$	$(1,35 \pm 0,10) 10^5$	$31,4 \pm 0,6$

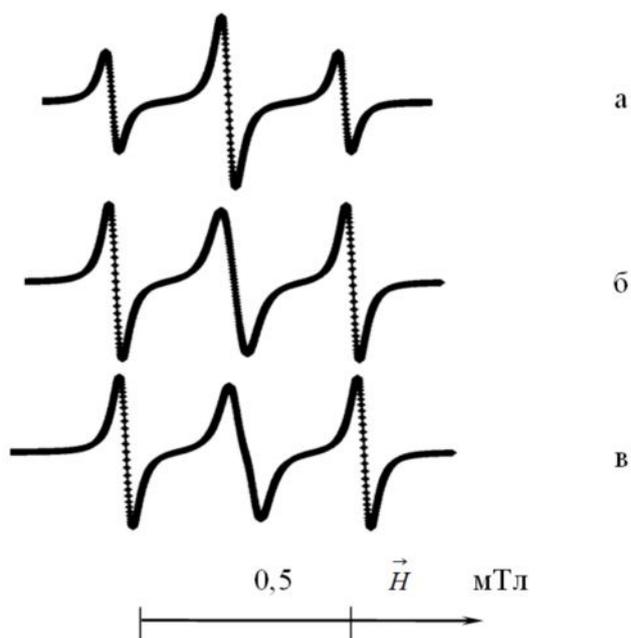


Рис. 5 – Спектры ЭПР анион-радикала I с тебаиниевым катионом в толуоле, при температурах, К: а) 230, б) 202, в) 186. – - экспериментальный спектр, ♦♦♦ - теоретический спектр

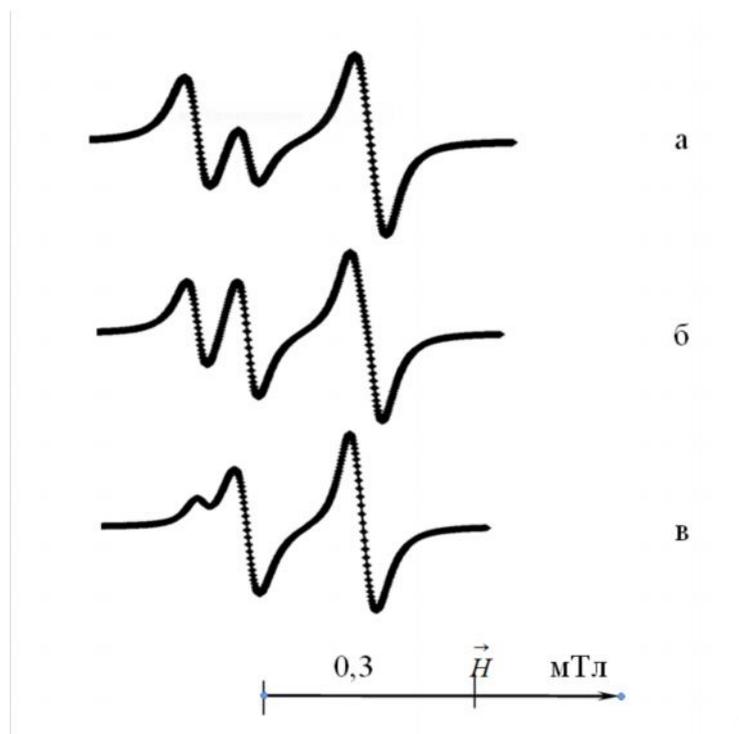


Рис. 6 – Спектры ЭПР анион-радикала III с триэтиламмониевым катионом в толуоле, при различных температурах, К: а) 253, б) 246, в) 234. – - экспериментальный спектр, ◆◆◆ - теоретический спектр

Как видно из таблицы 3 наблюдается неплохое соответствие данных, полученных по различным методикам, а для радикала III с помощью созданной программы были впервые получены кинетические параметры катионотропии относящиеся к области «медленного» обмена.

Разработанное программное обеспечение характеризуется более высокой точностью получаемых параметров, позволяет исследовать динамику процессов в более широком интервале скоростей в отличие от ранее использовавшейся традиционной методики и оценивать кинетическую основность органических протоноакцепторов в неводных средах с помощью семихинонных радикалов I – III, кроме того программа позволяет определить отдельные вклады каждого из процессов в суммарный экспериментально наблюдаемый спектр ЭПР радикальных систем.

Список литературы

1. Nitzan A., Chemical Dynamics in Condensed Phases: Relaxation, Transfer, and Reactions in Condensed Molecular Systems, Oxford University Press, 2006, P.744.
2. Hynes J.T., Klinman J.P., Limbach H.H., Schowen R.L., Hydrogen-Transfer Reactions. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2007, P.1559.
3. Balzani V., Electron Transfer in Chemistry, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001, P.592.
4. Weil J.A., Bolton J.R., Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, 2nd Edition, J.Wiley 2007, P.664.
5. Rappoport Z., The Chemistry of Phenols (Chemistry of Functional Groups), Wiley-Interscience, V. 2, 2003, P. 1694.
6. Никольский С.Н. Симуляция спектров ЭПР 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила в реакции межмолекулярного протонного переноса // Вестник КарГУ, сер. хим., 2006. - № 2(42). – с. 4 – 9.
7. Никольский С.Н. Моделирование межмолекулярных процессов в спектрах ЭПР 4-трифенилметил-6-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксила // Вестник КарГУ, сер. хим., 2008. - № 2(50). – с. 11 – 15.
8. Никольский С.Н. ЭПР-спектроскопическое исследование реакции межмолекулярного протонного обмена 4,6-дитрет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксила с метанолом // Вестник КарГУ, сер. хим., 2009. - № 1(53). – с. 35 – 39.

9. Масалимов А.С., Мелбардис Л.Э., Мулдахметов З.М. ЭПР-спектроскопическое исследование кинетики протонирования некоторых природных оснований //Известия НАН Каз.ССР, сер. хим., 1994. - № 6. – с. 25 – 28.
10. Овчинникова А.В., Бимагамбетова А.О., Никольский С.Н., Масалимов А.С., ЭПР-спектроскопическое исследование протолитических свойств N,N-дифенилгуанидина в неводных средах //Вестник КарГУ, сер. хим. -2007.- №2 (46). – С.8-12.
11. Методы исследования быстрых реакций, под ред. Г. Хеммиса, М., Мир; 1977, с. 627.
12. Bender C.J., Berliner L.J., Editors, Computational and Instrumental Methods in EPR, in Biological Magnetic Resonance, Springer Verlag, V.25, 2006, P.236.