

А.С.Масалимов, Э.М.Ергалиева, И.А.Пустолайкина, А.А.Тур

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова*  
(E-mail: masalimov-as@mail.ru)

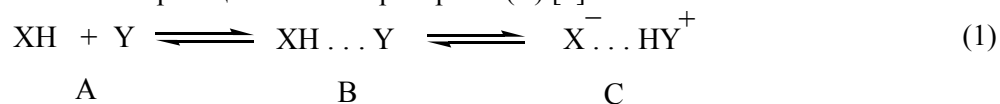
### **Квантово-химическое исследование протолитической реакционной способности алифатических оксирадикалов**

Теоретически оценены физико-химические параметры некоторых алифатических радикалов и Н-кислот методом UHF *ab initio* в базе 3–21G программного пакета Gaussian-2009. Для исследуемого ряда соединений квантово-химически рассчитаны потенциалы ионизации, сродство к протону и электрону, энергия депротонирования и дегидрирования. Показано, что причиной высокой кинетической кислотности оксирадикалов, по сравнению с исходными для их генерации спиртов, может являться неспаренный электрон, который существенно уменьшает энергию дегидрогенизации парамагнитной кислоты и ее аниона.

*Ключевые слова:* оксирадикалы, Н-кислоты, перенос протона, протолитические реакции, кинетическая кислотность, квантово-химические расчеты, потенциал ионизации, сродство к протону, сродство к электрону, энергия депротонирования, энергия дегидрирования.

В классических ЭПР-спектроскопических работах Г.Фишера, П.Фессендена, П.Нейта было показано, что короткоживущие алкоксирадикалы также способны к реакциям «без затрагивания свободной валентности», например, к быстропротекающим кислотно-основным протолитическим взаимодействиям в воде и других органических средах, несмотря на наличие у них активных каналов гибели: рекомбинации, диспропорционирования и др. [1–3]. Динамической ЭПР-спектроскопией ими было показано, что оксирадикалы обладают гораздо более высокой кинетической Н-кислотностью, чем исходные валентно-насыщенные соединения, из которых они получены. Этот же эффект имеет место и в стабильных оксирадикалах: в частности, 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил (I) проявляет протолитическую реакционную способность, на 4–5 порядков превышающую родственного ему пирокатехина [4–6]. Следует подчеркнуть, что количественной мерой кинетической основности или кислотности веществ принято считать величины удельных скоростей соответственно их протонирования и протолиза в растворах [7]. С этой точки зрения, нам представлялась интересной теоретическая интерпретация этих уникальных экспериментальных данных и выводов на молекулярно-структурном уровне, с использованием для этих целей расчетных возможностей лицензионного квантово-химического программного пакета «Gaussian-2009» (Pittsburgh, USA), в частности, неэмпирического хартри-фоковского метода в неограниченном приближении (UHF) в малом базисе 3–21G.

Согласно установившимся физико-химическим представлениям, элементарный акт переноса протона, ответственный за протекание протолитической реакции в кислотно-основных системах, например, в системе ХН-кислота и Y-протоноакцепторное основание, осуществляется в соответствующем интермедиате — комплексе за счет водородной связи (КВС), предварительно образуящемся между этими кислотно-основными реакционными партнерами (B) [8]:

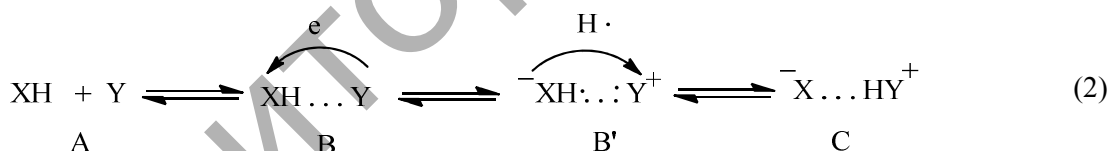


При этом утверждается, что чем прочнее образующийся КВС типа В, тем легче осуществляется перенос протона от кислоты к основанию. Структурные образования В и С можно рассматривать как молекулярный и ионный КВС. Продукт С является еще и контактной ионной парой или просто обычной солью, образующейся при типичном кислотно-основном взаимодействии и подвергающейся разрыхлению или диссоциации, в зависимости от сольватационных свойств среды.

Однако, несмотря на все обилие проведенных на сегодняшний день физико-химических исследований реакционной цепи (1), в том числе самыми новейшими инструментальными методами, сам механизм элементарного переноса протона по «цепи водородной связи» до конца еще не выяснен. С этой точки зрения обращение к обобщенной химической теории М.И.Усановича, которая объясняет механизмы кислотно-основных взаимодействий с концептуальных позиций теории окислительно-восстановительных реакций, позволяет особо остановиться на таком моменте трактовки понятия кислоты, как вещество, способное отдавать протон и присоединять электрон [9]. Применительно к модельной реакции (1) это означает, что кислота ХН может отдать протон основанию Y, а, в свою очередь, электрон от основания Y может перейти к кислоте ХН. Открытым остается лишь вопрос о первичности одного из этих элементарных химических актов [10].

На сегодняшний день процесс межмолекулярного квантового переноса электрона или его туннелирования в химических реакциях является с достаточной полнотой экспериментально установленным фактом, то же самое можно отнести и к атому водорода [11, 12]. Однако экспериментальных доказательств однозначного туннелирования протона в конденсированной фазе пока еще не получено. Существование в растворе элементарного протона, величина сродства к электрону которого, или то же самое, что и потенциал ионизации атома водорода, но уже с обратным знаком, составляет внушительную, с физико-химической точки зрения, величину, равную СП = 13,6 эВ [13], невозможно. Ионы водорода в воде существуют в виде гидратированного протона.

С физической точки зрения основополагающую идею В.В.Воеводского о первичности элементарного акта одноэлектронного переноса в любых химических реакциях, применительно к рассматриваемой кислотно-основной протолитической системе (1), можно трактовать как то, что основание Y, обладающее, как правило, всегда меньшей величиной потенциала ионизации, чем кислотный партнер реакции ХН, будет подвергаться одноэлектронному окислению под воздействием последней [14]. При таком подходе к рассматриваемой проблеме приведенной выше общей схеме протолитической реакции (1) можно противопоставить альтернативную [10]:



Безусловно, что короткое время жизни ион-радикальной пары (ИРП) В' будет определяться теперь частотой валентного колебания в ней кислой ХН-связи, диссоциация по которой с гомолитическим отщеплением атома водорода будет уже существенно облегчаться, как показывают проведенные нами квантово-химические расчеты, под действием первичного одноэлектронного переноса. Гибель ИРП В', обусловленная внутрикомплексной ион-радикальной рекомбинацией в ней, приводит к образованию обычной соли С, как и по схеме (1).

В таблице представлены полученные нами неограниченным методом Хартри-Фока (UHF), с использованием малого орбитального базиса 3-21G квантово-химического программного пакета Gaussian-2009, расчетные величины потенциалов ионизации (ПИ), сродства к электрону (СЭ) и протону (СП) и других физико-химических параметров для ряда алифатических спиртов и генерирующихся из них короткоживущих оксирадикалов.

Здесь же для сравнения приведены аналогичные расчетные параметры для ряда типичных ОН- и NH-кислот. Из данных таблицы видно, что, несмотря на естественное различие в расчетных величинах вертикального (ПИ-в) и адиабатического (ПИ-а) потенциалов ионизации приведенных химических соединений, в целом они соотносятся с общеизвестными представлениями об окислительно-восстановительных свойствах указанных кислот и оснований. Например, справочные экспериментальные значения потенциалов ионизации электронодонорных атомов щелочных металлов лития, натрия и калия составляют соответственно 5,392; 5,139 и 4,341 эВ [13]. Такая легкость отщепления электрона от этих металлов приводит к общеизвестным фактам генерации ими атомов водорода при взаимодействии их с водой, сопровождающимся цепным окислением кислородом воздуха [9].

**Расчетные физико-химические параметры алифатических спиртов и других Н-кислот,  
полученные методом UHF *ab-initio* в базе 3-21G**

Н-кислоты	–ПИ-в, эВ	–ПИ-а, эВ	–СЭ, эВ	СП, эВ	–ЭДП, эВ	–ЭДГ, эВ	–ЭДГ, эВ анионов
НОН	10,4474	10,2881	5,8816	8,3070	19,5200	3,2527	0,1358
СН <sub>3</sub> ОН	9,3274	9,0160		8,8956	18,3197	2,9899	
СН <sub>2</sub> ОН	8,0162	7,0663	2,4965	8,3747	17,4008	1,5184	1,4018
СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> ОН	9,1392	8,7268		9,0871	18,1611	2,9956	
СН <sub>3</sub> СНОН	7,3622	6,3307	2,4618	8,6511	17,3648	1,3300	1,4004
СН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ОН	8,1555	8,0106	2,1823	9,1255	18,1082		2,4786
СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ОН	9,0689	8,6453		9,1468	18,0965	2,9899	
СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> СНОН	7,2438	6,1862	2,3665	8,7179	17,2820	1,3241	1,4129
СН <sub>3</sub> СНСН <sub>2</sub> ОН	7,4738	7,1529	2,4810	9,2494	18,0759		2,0923
СН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ОН	8,0813	7,8003	2,4527	9,1064	17,9920		2,0367
СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ОН	9,0291	8,5991		9,1853	18,0813	2,9867	
СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> СНОН	7,1783	6,1043	2,3392	8,7572	17,2564	1,3197	1,4146
СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> СНСН <sub>2</sub> ОН	7,3688	6,9506	2,3876	9,2849	18,0552		2,1651
СН <sub>3</sub> СНСН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ОН	7,3789	7,0012	2,4278	9,1655	18,0445		2,1142
СН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ОН	7,8804	7,4701	2,5149	9,1578	18,0239		2,0065
НСООН	9,9688	9,4855	2,6624	7,5833	16,2066	5,1461	0,0416
СН <sub>3</sub> СООН	9,3647	8,8767	2,7611	8,1016	16,3585	3,5286	0,0948
СF <sub>3</sub> СООН	10,9640	10,3745	0,9973	6,9294	15,0084	3,7519	0,5085
ССl <sub>3</sub> СООН	12,1536	12,0497			14,6575	3,7099	
НСl	11,8596	11,8418		4,9062	14,0372	2,6309	
ННО <sub>3</sub>	11,1130	10,2874	-0,3313	7,2328	14,7820	5,5899	1,6108
Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	9,2948	8,1912	1,7598	8,0519	15,3807	3,7503	0,1183
Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,4240			7,3467	14,1206	3,6074	
НН <sub>3</sub>	8,5200	8,0530	6,5410	9,8411	20,0334	3,5546	-0,0099
СН <sub>3</sub> НН <sub>2</sub>	7,7480	7,2285	6,3192	10,2776	19,4600	3,3534	-0,3618
(СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> НН	7,1749	6,6263		10,5609	18,9794	3,2063	

*Примечание.* ПИ-в — вертикальный потенциал ионизации; ПИ-а — адиабатический потенциал ионизации; СЭ — средство к электрону; СП — средство к протону; ЭДП — энергия депротонирования; ЭДГ — энергия дегидрирования.

Как известно, расчеты приведенных в таблице параметров молекул проводятся традиционными квантово-химическими методиками, например, потенциалы ионизации для молекулы метанола рассчитываются по формулам  $\text{ПИ} = E_i(\text{СН}_3\text{ОН}) - E_i(\text{СН}_3\text{ОН}^+)$ , где  $E_i$  является величиной полной энергии соответствующей частицы [15]. При этом необходимо учитывать тот факт, что образующийся при ионизации исходной молекулы катион метанола имеет дублетную спиновую мультиплетность, и расчет величины вертикального потенциала ионизации производится без оптимизации геометрии катион-радикала, в то время как расчет адиабатического ПИ осуществляется при полной оптимизации структуры этой дублетной частицы в рамках используемого *ab-initio* метода. Аналогичные методики используются при расчетах и других параметров молекул, приведенных в таблице. Естественно, что при таком подходе некоторые расчетные структуры, например, анионов, образование которых предполагается при вычислении величин средства к электрону исследуемых молекул, будут нестабильными, что нашло свое отражение в соответствующих пустых клетках, имеющих в таблице.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что спиртам, являющимся формально производными воды, соответствуют меньшие величины потенциалов ионизации, обусловленные индуктивным влиянием алифатических заместителей. В свою очередь, этот эффект сопровождается ростом средства к протону оксирадикалов, по сравнению с таковыми для исходных спиртов. Обращают на себя внимание большие различия в величинах энергий депротонирования и дегидрирования по ОН-группе практически всех Н-кислот, представленных в таблице. Причем процесс гомолитического отщепления атома водорода существенно облегчается при присоединении Н-кислотами чужого электрона от любого восстановителя или другого источника свободных электронов. В отличие от молекулы воды, алифатические спирты, представленные в таблице, подвергаются при этом диссоциации с гомолити-

ческим отщеплением кислотного атома водорода. Следует отметить, что высоковольтное газофазное катодное восстановление молекул воды является одним из практических методов генерации атомов водорода, используемых для очистки промышленных выбросов различных производств [16].

Таблица также иллюстрирует тот факт, что алифатические оксирадикалы обладают меньшими энергиями депротонирования и дегидрирования, чем сами спирты, из которых они получены. На примере линейного бутанола можно заметить, что по мере удаления радикального центра от ОН-группы величина энергии депротонирования оксирадикала приближается к таковой для исходного спирта.

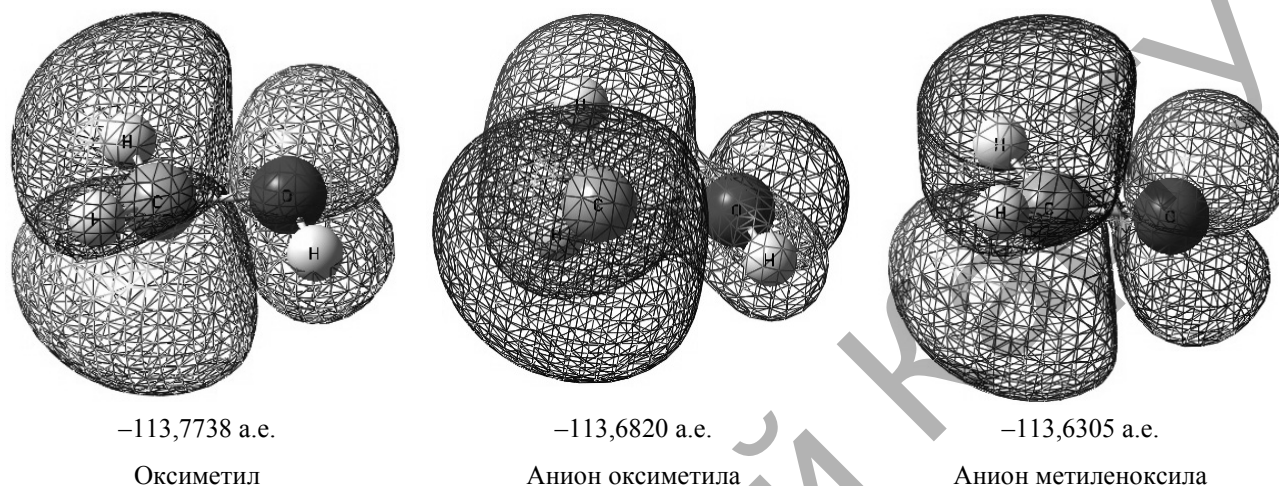


Рисунок. Пиктограммы ВЗМО и полные энергии

Интересным фактом является то, что присоединение оксиметилом и другими парамагнитными Н-кислотами одного электрона не сопровождается уменьшением энергии дегидрирования кислото гидроксильного атома радикала, которое имеет место для диамагнитных молекул воды и спиртов, подвергающихся подобному распаду. Например, если энергии гомолитического отрыва атома водорода от оксиметила и его аниона примерно равны (см. табл.), то по мере удаления радикального центра в молекуле спирта от кислотного различие в этих параметрах приближается к таковым для диамагнитных оксисоединений. На рисунке показано, что причиной этого эффекта является электронное сопряжение, которое в случае кислотного гомолиза аниона оксиметила дает продукт, т.е. кислотный остаток — анион метиленоксила, в котором порядок СО-связи возрастает до величины  $P_{CO} = 1,36$ , в то время как для двух первых соединений он не превосходит единицы, характерной для одинарной ковалентной связи. Вместе с тем на основании приведенных в таблице расчетных данных можно констатировать, что причиной высокой кинетической кислотности оксирадикалов, по сравнению с кислотностью исходных для их генерации спиртов, является тот факт, что неспаренный электрон существенно уменьшает энергию дегидрогенизации парамагнитной кислоты и его аниона. Термодинамические стабильности последнего и аниона метиленоксила, по-видимому, меньше, чем у оксиметила, о чем свидетельствуют величины их полных энергий, представленных на рисунке.

#### Список литературы

1. Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Applications. — John Wiley & Sons, 2007. — 498 p.
2. Fischer H. Rapid proton exchange of the free radical  $CH_2OH$  as studied by ESR// Mol. Phys. — 1965. — Vol. 9. — P. 149–155.
3. Neta P., Fessenden P.W. ESR study of radical anions from aromatic carboxylic acids // J. Phys. Chem. — 1973. — Vol. 77. — P. 620–627.
4. Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. Исследование протонного переноса от 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила к триэтиламину методом ЭПР // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1974. — № 10. — С. 2213–2219.
5. Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Белостоцкая И.С., Еришов В.В., Кабачник М.И. Исследование методом ЭПР протонного обмена в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1974. — № 10. — С. 2467–2472.

- 6 Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. Перенос протона от 3,6-дигрет.бутил-2-оксифеноксила к третичным аминам // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1976. — № 9. — С. 190–196.
- 7 Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. — М.: Мир, 1977. — 330 с.
- 8 Grabowski S.J. *Hydrogen Bonding-New Insights*. — Springer, 2006. — 535 p.
- 9 Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. — М.: Химия, 1976. — 430 с.
- 10 Масалимов А.С. ЭПР-спектроскопия кинетики протолитических реакций // Материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. по теор. и эксп. химии. — Караганда, 2010. — С. 112–118.
- 11 Hynes J.T., Klinman J.P., Limbach H.H., Schowen R.L. *Hydrogen-Transfer Reactions*. — Willey-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2007. — 1603 p.
- 12 Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флёров В.Н. Туннельные явления в химической физике. — М.: Наука, 1986. — 296 с.
- 13 Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. — New-York, Taylor & Francis, 2010. — 2661 p.
- 14 Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. — М.: Наука, 1969. — С. 7.
- 15 Foresman J.B., Frisch E.A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. — Pittsburg, PA, 1996. — 304 p.
- 16 Бочарова А.В., Борисенко А.В. Квантово-химический подход к проблеме газовых реакций в электрических разрядах // Вестник Карагандинского ун-та. Сер. Химия. — 2005. — № 4(40). — С. 15–19.

А.С.Масалимов, Э.М.Ергалиева, И.А.Пустолайкина, А.А.Тур

### Алифаттық оксирадикалдардың протолиттік реакциялық қабілеттілігін квантты-химиялық зерттеу

Gaussian-2009 бағдарламалық пакеті көмегімен UHF *ab initio* әдісімен 3–21G базисінде кейбір алифаттық радикалдардың және Н-қышқылдардың физика-химиялық параметрлері теориялық бағаланды. Зерттелетін қосылыстар қатары үшін квантты-химиялық әдіспен иондану потенциалдары, протон мен электронға жақындық, депротондау және дегидрлеу энергиясы есептелді. Оксирадикалдардың генерациясы үшін қажетті спирттермен салыстырғандағы жоғары кинетикалық қышқылдығының себебі жұптаспаған электрон болуы мүмкін, ол парамагнитті қышқылдың және оның анионының дегидрогенизациялау энергиясын едәуір төмендетеді.

A.S.Masalimov, E.M.Ergalieva, I.A.Pustolaikina, A.A.Tur

### Quantum-chemical investigation of aliphatic oxyradicals protolytic reactivity

Physico-chemical properties of some aliphatic radicals and H-acids by the UHF *ab initio* method in the 3–21G basis Gaussian-2009 software package were estimated theoretically. For the studied compounds there were calculated ionization potentials, proton and electron affinity, energy of deprotonation and dehydrogenation by the quantum-chemical method. It is shown that the reason for the high kinetic acidity of oxyradicals compared with starting alcohols can be an unpaired electron which reduces significantly the energy of dehydrogenation of paramagnetic acid and its anion.

#### References

- 1 Weil J.A., Bolton J.R. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Applications*, John Wiley & Sons, 2007, 498 p.
- 2 Fischer H. *Mol. Phys.*, 1965, 9, p. 149–155.
- 3 Neta P., Fessenden P.W. *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, p. 620–627.
- 4 Prokof'yev A.I., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I. *Russian Chemical Bulletin*, 1974, 10, P. 2213–2219.
- 5 Prokof'yev A.I., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P., Belostotskaya I.S., Ershov V.V., Kabachnik M.I. *Russian Chemical Bulletin*, 1974, 10, P. 2467–2472.
- 6 Masalimov A.S., Prokof'yev A.I., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I. *Russian Chemical Bulletin*, 1976, 9, p. 190–196.
- 7 Bekker G. *Introduction to the electronic theory of organic reactions*, Moscow: Mir, 1977, 330 p.
- 8 Grabowski S.J. *Hydrogen Bonding-New Insights*, Springer, 2006, 535 p.
- 9 Day K., Selbin D. *Theoretical Inorganic Chemistry*, Moscow: Khimiya, 1976, 430 p.

- 10 Masalimov A.S. *Materials of IV International Scientific Conference on Theoretical and Experimental Chemistry*, Karaganda, 2010, p. 112–118.
- 11 Hynes J.T., Klinman J.P., Limbach H.H., Schowen R.L. *Hydrogen-Transfer Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2007, 1603 p.
- 12 Gol'danskiy V.I., Trakhtenberg L.I., Flerov V.N. *Tunneling phenomena in chemical physics*, Moscow: Nauka, 1986, 296 p.
- 13 Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, New-York, Taylor & Francis, 2010, 2661 p.
- 14 Voevodsky V.V. *Physics and chemistry of chemical elementary processes*, Moscow: Nauka, 1969, p. 7.
- 15 Foresman J.B., Frisch E.A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Pittsburg, PA, 1996, 304 p.
- 16 Bocharova A.V., Borisenko A.V. *Bulletin of the Karaganda State University, Chem. Series*, 2005, 4(40), p. 15–19.

Репозиторий КАРГУ