

А.С.Масалимов¹, Э.М.Ергалиева¹, А.А.Тур¹, Р.Р.Рахимов², А.И.Прокофьев³

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Норфолкский государственный университет, США;

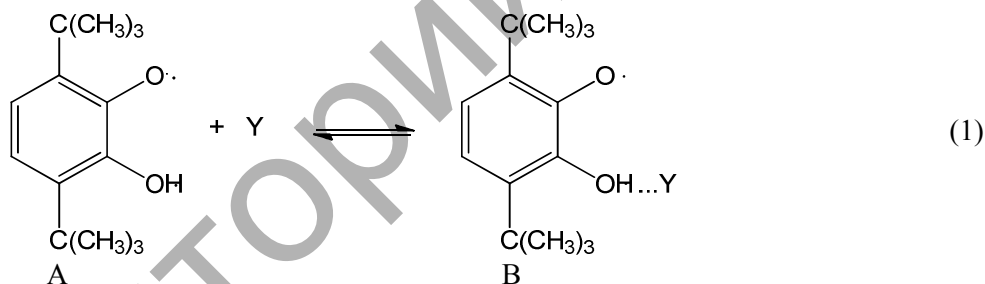
³Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия
(E-mail: masalimov-as@mail.ru)

Квантовохимическое исследование механизма реакций протонирования различных молекул 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил

Предпринята попытка теоретической интерпретации экспериментальных данных методами современной квантовой химии, в частности, с использованием *ab-initio* — расчетных технологий программного пакета Gaussian-2009 (Pittsburgh, USA). Приведены результаты неэмпирических расчетов в неограниченном Хартри-Фоковском приближении с использованием базисного набора 3–21G профили ППЭ межмолекулярной реакции протонного переноса от семихинонного радикала I к триэтиламину, а также реакций образования солевых продуктов с гексаметаполом и водой.

Ключевые слова: семихинонные радикалы, Н-кислоты, перенос протона, протолитические реакции, кинетическая кислотность, квантово-химические расчеты, ЭПР-спектроскопия.

Ранее ЭПР-спектроскопически было показано, что семихинонные радикалы и, в частности, стабильный 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил (I) обладают высокой подвижностью гидроксильного атома водорода, который с наносекундными временами внутримолекулярно мигрирует между атомами кислорода пятичленного хелатного мостика НОССО [1–4]:



Здесь буквой Y обозначена молекула растворителя, которая может выполнять различные физико-химические функции, начиная от роли индифферентной среды как молекулы гексана или толуола, сильного сольватирующего агента — эфиры, фосфаты и гексаметапол (гексаметилтриамидофосфат), так и отрывающих или обменивающих гидроксильный протон — различные амины и ОН-кислоты.

Частота водородотропии в I ν , рассчитываемая из ширин линий СТС динамических спектров ЭПР радикала по уравнениям Ф.Блоха, будет зависеть от координирующих свойств среды и представляется соотношением:

$$\nu = \alpha\nu_A + \beta\nu_B, \quad (2)$$

где ν_A — частота радикальной водородотропии в среде индифферентного растворителя толуола; ν_B — частота радикальной водородотропии в среде чистого растворителя Y; α и β — мольные доли указанных частиц, причем $\alpha + \beta = 1$.

Константу равновесия (1) $K_p = [B]/[A][Y]$ и мольную долю частиц A $\alpha = [A]/([A] + [B])$, учитывая что $[B] = K_p [Y] [A]$ и $\beta = 1 - \alpha$, можно связать соотношением $\alpha = 1/(1 + K_p[Y])$. Отсюда можно вывести, что

$$\nu = (\nu_A + \nu_B K_p[Y]) / (1 + K_p[Y]). \quad (3)$$

Из последней вытекает рабочая формула $K_p[Y] = (\nu_A - \nu) / (\nu - \nu_B)$, которую можно использовать для оценки термодинамических параметров сольватации радикала I, например, в смесях типа толуол-гексаметапол, оценивая графические зависимости анаморфоз $(\nu_A - \nu) / (\nu - \nu_B)$ от концентрации координирующего агента Y при различных температурах.

В таблице 1 представлены ЭПР-спектроскопически оцененные частоты внутримолекулярной миграции атома водорода в I в среде различных органических растворителей, обладающих как поляризуемыми, так и координирующими свойствами.

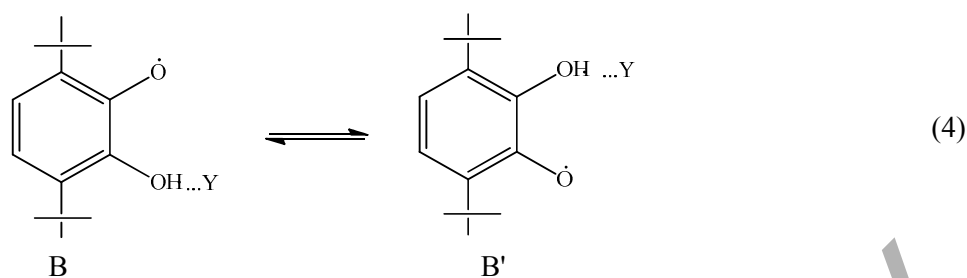


Таблица 1

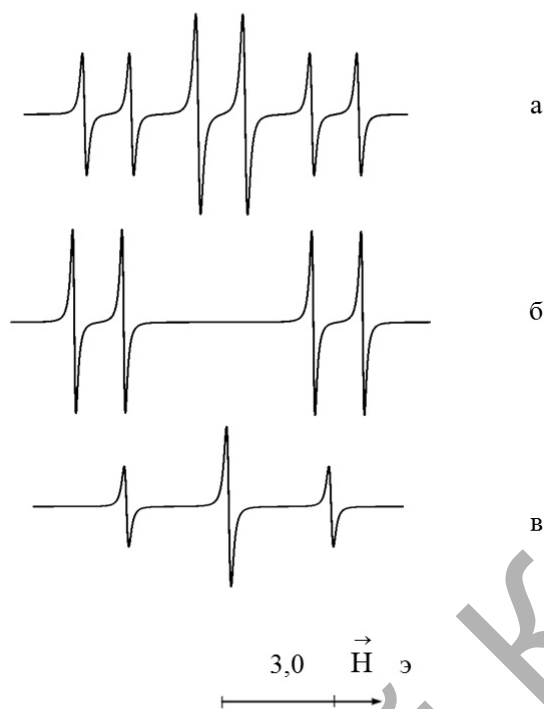
Кинетические параметры внутримолекулярной водородотропии в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле в среде органических растворителей

Растворитель	$\nu \cdot 10^{-9} \text{ c}^{-1}$	$\nu_0 \cdot 10^{-12} \text{ c}^{-1}$	$E_a \cdot 0,5 \text{ ккал/моль}$
Метанол	0,8	7,1	5,3
Этанол	0,6	2,2	4,8
Изопропанол	0,9	2,0	4,6
Диэтиловый эфир	1,35	4,0	4,7
Тetraгидрофуран	0,95	0,8	4,0
Диметоксиэтан	1,1	3,2	4,7
Диоксан	0,52	2,8	5,0
Ацетон	1,13	10,8	5,3
Диметилсульфоксид	0,18	2,65	5,6
Хлорбензол	3,0	0,46	2,0
Нитробензол	2,4	0,43	3,2
Толуол	2,4	0,3	2,9
Нитрометан	1,43	0,9	3,8
Бензол	3,5	1,7	3,7
Гептан	2,4	0,3	2,0
Вазелиновое масло	4,7	2,2	3,6
Трибутилфосфиноксид	0,12	76,5	8,0
Дибутилбутилфосфонат	0,36	91,2	7,2
Трибутилфосфат	0,29	83,0	5,9
Тетрабутилметилфосфонат	0,05	13500,0	11,2
Гексаметапол	0,08	680,0	9,5

Данные таблицы 1 иллюстрируют тот факт, что на скорость миграции атома водорода влияет не полярность среды, а специфическая сольватация радикала I по гидроксильной группе молекулами протоноакцепторных растворителей. Данный факт можно привести в качестве аргумента в пользу гомолитического характера внутримолекулярной водородотропии в радикале I.

Спектр ЭПР I в среде индифферентного толуола представляет собой триплет дублетов с константами СТВ неспаренного электрона с двумя магнитно-эквивалентными кольцевыми протонами радикала $a_H = 3,92$ э и с гидроксильным протоном $a_H = 1,62$ э. Магнитная эквивалентность или спектральная неразличимость кольцевых протонов обусловлена быстрой наносекундной таутомерией в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле (I). Однако многие сольватирующие растворители координационно связывают кислый фенольный протон I в прочные комплексы за счет водородной связи (КВС) и в среде такого мощного реагента, как гексаметапол, магнитная неэквивалентность кольцевых протонов исчезает уже при комнатной температуре. Другими словами, таутомерия замедляется до микросекундной и более медленной (см. рис. 1).

В таблице 2 приведены термодинамические параметры КВС-связывания I молекулами различных веществ. Видно, что гексаметапол обладает самой сильной связывающей или координирующей способностью из всех представленных в таблицах 1 и 2 органических молекул.



а — толуольный раствор I при $T = 303$ К;
 б — раствор I в гексаметаполе при $T = 293$ К;
 в — раствор I в смеси гексаметаполя с триэтиламиноном при $T = 293$ К

Рисунок 1. Спектры ЭПР

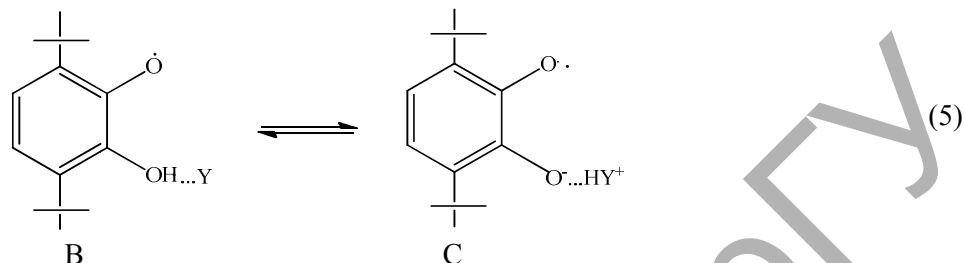
Т а б л и ц а 2

Термодинамические параметры сольватации I различными органическими молекулами

Комплексообразователь	$K_p(293 \text{ К}),$ л/моль	$-\Delta H,$ ккал/моль	$-\Delta S,$ э. ед.
Тetraгидрофуран	0,63	$4,9 \pm 1,0$	19,6
Диоксан	0,30	$4,1 \pm 1,0$	16,4
Метанол	0,16	$2,25 \pm 1,0$	11,3
Диметилсульфоксид	1,98	$2,65 \pm 1,0$	7,7
Дибутилбутилфосфонат	2,5	$4,5 \pm 1,0$	13,6
Трибутилфосфат	6,7	$5,7 \pm 1,0$	15,7
Тетрабутилметилendifосфонат	6,13	$5,7 \pm 1,0$	17,3
Гексаметапол	34,0	$11,1 \pm 1,0$	30,9

Из спектра ЭПР на рисунке 1в также видно, что молекула триэтиламина отрывает гидроксильный протон от I даже в среде гексаметаполя, несмотря на указанную мощную координацию радикала за счет КВС-связывания. Спектр ЭПР анион-радикала, остающегося при потере I кислого протона, представляет собой триплет от кольцевых протонов с $a_H = 3,35$ э. Магнитная эквивалентность этих протонов обусловлена быстрой миграцией уже аммониевого катиона в ионной паре семихинонного анион-радикала [3, 4]. Доводом в пользу мономолекулярности водородотропии в семихинонном радикале I может служить отсутствие концентрационной зависимости скорости быстрой таутомерии в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле, а также тот факт, что если наносекундная водородотропия в I была бы бимолекулярной, то в спектре ЭПР радикала исчезло бы гидроксильное расщепление за счет быстрого межмолекулярного протонного обмена.

В настоящей работе предпринята попытка теоретической интерпретации приведенных выше экспериментальных данных методами современной квантовой химии, в частности, с использованием *ab-initio* расчетных технологий программного пакета Gaussian-2009 (Pittsburgh, USA) [5–7]. Обычно принято считать, что элементарный перенос протона осуществляется внутрикомплексно по цепи водородной связи в КВС типа В с образованием солевого продукта реакции, т.е. ионной пары семихинонного анион-радикала с аммониевым катионом С:



На рисунке 2 приведены результаты неэмпирических расчетов в неограниченном Хартри-Фоковском приближении с использованием базисного набора 3–21G профили ППЭ межмолекулярной реакции протонного переноса (1) от семихинонного радикала I к триэтиламину (ТЭА).

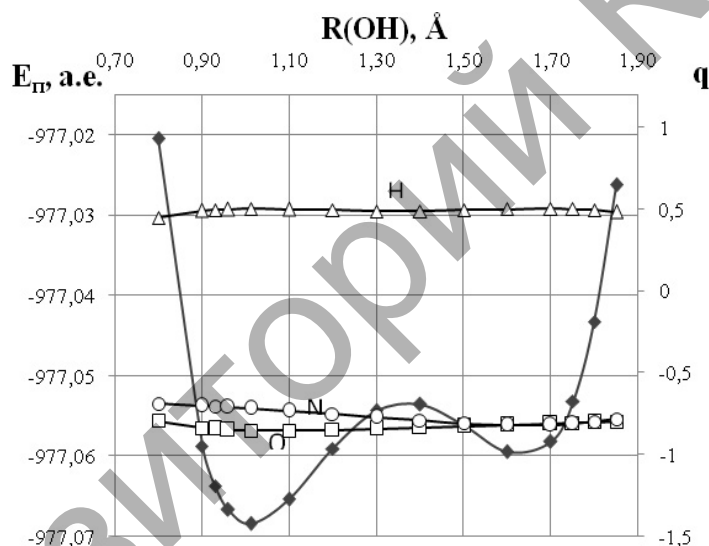
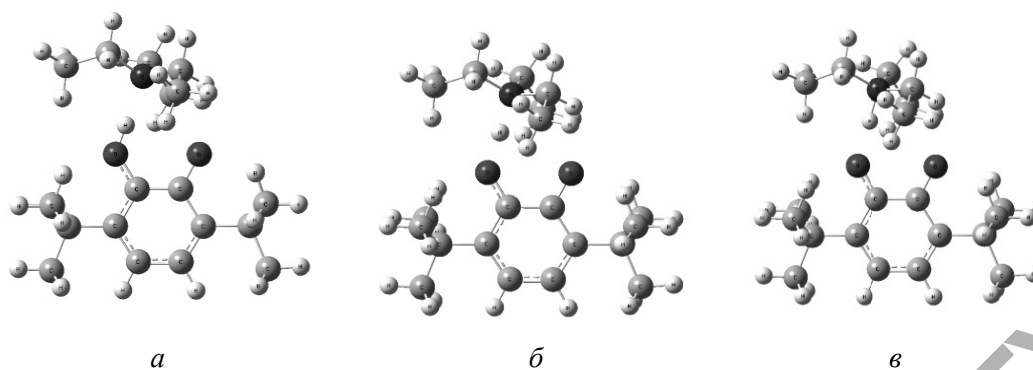


Рисунок 2. Профиль ППЭ и зарядовые динамики на атомах реакции протонного переноса в системе I – ТЭА по данным UHF *ab-initio* расчетов в базисе 3–21G

Длина водородного мостика в комплексе типа В между I и триэтиламином, полученная при полной оптимизации его геометрии в рамках указанного квантово-химического расчетного метода, оказалась равной $R_{\text{OH}\dots\text{N}} = 2,72 \text{ \AA}$ и она фиксировалась такой при моделировании реакции. Длина ОН-связи в такой КВС варьировалась с шагом $\Delta = 0,1\text{--}0,2 \text{ \AA}$. Как видно из расчетного графика на рисунке 2, реакции протонного переноса соответствует двухъямный профиль ППЭ, эндотермичность этой реакции обусловлена отсутствием учета эффектов среды при моделировании. Вместе с тем активационный барьер прямой реакции $\text{B} \rightarrow \text{C}$ (см. схему 5) составил величину 9,3 ккал/моль, а обратной реакции $\text{C} \rightarrow \text{B}$ — 3,7 ккал/моль. Тепловой эффект реакции протонного переноса получился равным $\Delta H = 5,6$ ккал/моль. Зарядовые изменения на реперных атомах рассматриваемого КВС показывают, что при внутрикомплексном растяжении ОН-связи в радикале на протоне сохраняется степень его поляризации и величина заряда на нем равна $q = 0,50$, тогда как в отдельном радикале I он составляет $q = 0,42$.

На рисунке 3 представлены электронные структуры исходных, переходных и конечных состояний реакционных пар описываемого протолитического процесса.



a — исходное состояние ($r_{\text{OH}} = 1,01 \text{ \AA}$); *b* — переходное состояние ($r_{\text{OH}} = 1,4 \text{ \AA}$);
v — конечное состояние ($r_{\text{OH}} = 1,6 \text{ \AA}$)

Рисунок 3. Геометрические структуры состояний протолитической системы I – ТЭА по данным UHF 3–21G *ab-initio* расчетов

В системе I – гексаметапол (GMP) ЭПР-спектроскопически не фиксируется продукт протонирования растворителя и это имеет место и в других органических фосфатах и эфирах, хотя в этих средах образуются прочные КВС с оксифеноксидом I. Одной из причин такого эффекта могут быть малые времена жизни соответствующих солевых продуктов. На рисунке 4 представлен аналогичный расчетный профиль поверхности потенциальной энергии полученный неэмпирическим методом UHF 3–21G для реакционной пары I – GMP.

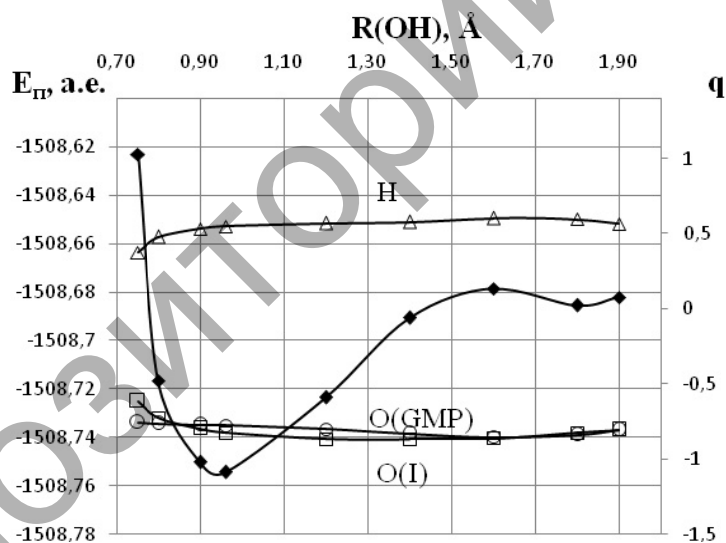


Рисунок 4. Профиль ППЭ и зарядовые динамики на атомах реакции протонного переноса в системе I – GMP по данным UHF *ab-initio* расчетов в базисе 3–21G

Длина водородного мостика в КВС системы I – GMP получилась равной $R_{\text{OH}\dots\text{O}} = 2,84 \text{ \AA}$. Из расчетного графика ППЭ протонирования GMP видно, что конечный продукт реакции характеризуется относительно неглубокой потенциальной ямой с активационным барьером распада $E_{\text{СВ}} = 4,3 \text{ ккал/моль}$, тогда как барьер его протонирования составил довольно большую величину $E_{\text{ВС}} = 47,6 \text{ ккал/моль}$. Эта величина активационного барьера в 5 раз превышает таковую для протонирования триэтиламина кислым спиновым зондом 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксидом.

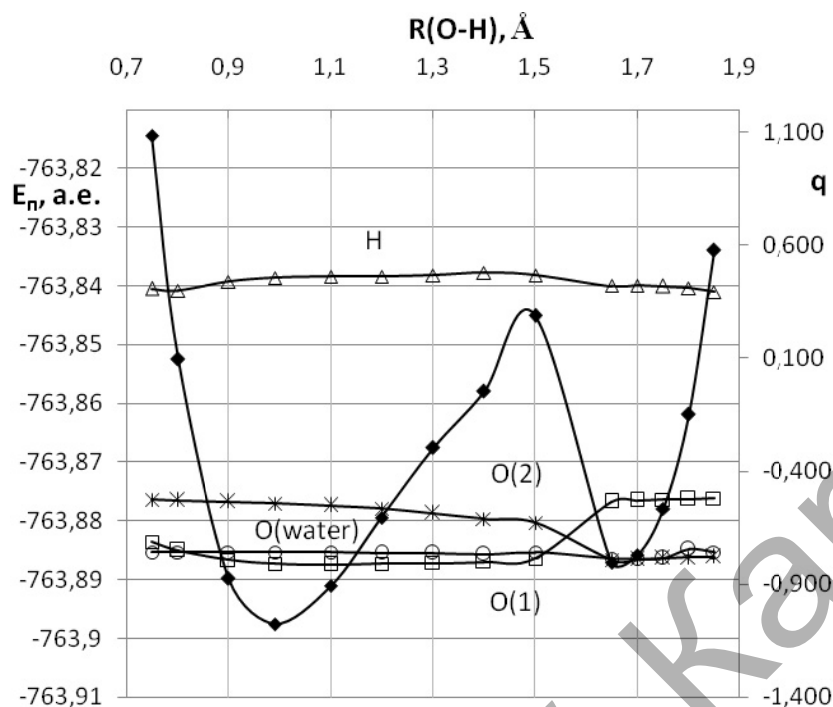


Рисунок 6. Профиль ППЭ и зарядовые динамики на атомах в реакции протонного переноса в системе I – H₂O по данным UHF *ab-initio* расчетов в базисе 3–21G



Рисунок 7. Геометрические конфигурации состояний протолитической реакции между оксифеноксилем I и молекулой воды

На рисунках 7*a* и 7*в* показаны геометрические строения исходного и конечного продуктов протолитической реакции, которые характеризуются величинами радикальной ОН-связей в КВС, равными соответственно: $r_{\text{ОН}} = 0,99$ и $1,65 \text{ \AA}$. Рисунок 7*б* отражает строение переходного состояния с величиной ОН-связи в КВС, равной $r_{\text{ОН}} = 1,65 \text{ \AA}$. Из рисунка 7 можно заметить, что в системе I – H₂O так же, как и в смеси I – GMP, не регистрируется протонированная структура диамагнитного основания и процесс присоединения протона молекулой воды сопровождается синхронным перемещением одного из ее атомов к радикальному центру 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила. Следует отметить, что такое протекание процесса протонирования молекулы воды оксирадикалом на практике может проявляться в катализе водородотропии в I или в изменении ориентации спина гидроксильного протона радикала, т.е. протекание уже межмолекулярной реакции протонного обмена между указанными реакционными партнерами. Следует отметить, что подобная реакция быстрого протонного обмена между спиновым зондом I и толуольным раствором воды была ранее нами ЭПР-спектроскопически изучена и показано, что вода обменивается протоном с 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксилем с удельной скоростью $k_{\text{обм}}(293 \text{ K}) = 6,1 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ [8]. Признаков ускорения внутримолекулярной таутомерии в I под влиянием молекул воды спектрально обнаружено не было.

В то же время, если бы вода обладала бы более высокой термодинамической кислотностью, чем 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил, то она могла бы сама протонировать I, который обладает также несколькими реакционными центрами по координации чужого кислого протона. На рисунке 8 представлена суперпозиция спектров ЭПР парамагнитных частиц, полученная при растворении I в толуольной смеси воды с тетрагидрофураном [9].

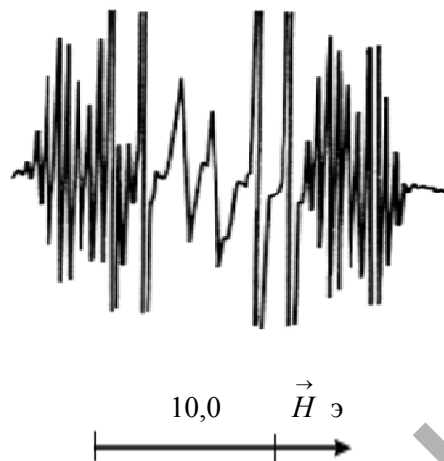


Рисунок 8. Суперпозиция спектров ЭПР различных типов КВС I с водой, регистрируемая в смеси тетрагидрофурана с толуолом, при температуре 233 К

Квантовохимически нами было показано, что координация молекулы воды по атомам кислорода I с образованием бимолекулярных КВС типа $n-\sigma$ не вносит заметных возмущений в распределение спиновой плотности в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле. Однако протонирование последнего по радикальному центру приводит к существенным изменениям в СТС его спектра ЭПР. На рисунке 8 представлено наложение спектров ЭПР двух типов парамагнитных частиц, один из которых описан выше и относится к КВС I с молекулами воды $n-\sigma$ типа, а второй соответствует структуре протонированного водой по радикальному центру I, т.е. катион-радикалу 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила, специфически стабилизированному в растворе молекулами ТГФ [9].

Анализ зарядовой динамики на реперных атомах реакционной пары I–H₂O показывает, что атомы кислорода радикала претерпевают заметную поляризацию при водородотропии, тогда как мигрирующий атом водорода и атомы молекулы воды не испытывают подобного эффекта.

Список литературы

- 1 *Atkins P.W., de Paula J.* Physical chemistry: 8th Edition. — Oxford University Press, W.H. Freeman & Co, 2006. — P. 1097.
- 2 *Weil J.A., Bolton J.R.* Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications. — J.Wiley, 2007.
- 3 *Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И.* Перенос протона от 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила к третичным аминам // Изв. АН СССР, сер. хим. — 1976. — С. 190.
- 4 *Прокофьев А.И., Масалимов А.С., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И.* Влияние растворителя на внутри-молекулярную миграцию атома водорода в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1976. — № 2. — С. 310.
- 5 *Foresman J.B.* Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods — Gaussian. — Pittsburgh Inc., 1996. — P. 300.
- 6 *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry. — New York: Wiley&Sons, 2001. — P. 222.
- 7 *Young D.C.* Computational Chemistry. — New York: Wiley&Sons, 2001. — P. 398.
- 8 *Масалимов А.С., Бажиков К.Т., Мельбардис Л.Э., Прокофьев А.И.* ЭПР-исследование влияния добавок воды на кинетику протонного переноса и обмена в растворах семихинонных радикалов // Изв. РАН. Сер. хим. — 1994. — № 6. — С. 2305–2310.
- 9 *Масалимов А.С., Бочарова А.В., Гудун К.А., Кушекбаева А.С., Никольский С.Н.* Квантово-химическая интерпретация спектров ЭПР комплексов 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с молекулами воды // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2009. — № 2(54). — С. 4–10.

А.С.Масалимов, Э.М.Ергалиева, А.А.Тур, Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев
**3,6-Ди-трет.бутил-2-оксифеноксилмен әр түрлі молекулалардың
протонирлеу реакция механизмін кванттыхимиялық зерттеу**

Gaussian-2009 *ab-initio* — есептеу технологиясы бағдарламасы қолданылып, қазіргі заманғы квантты-химиялық әдіспен тәжірибелік нәтижелерді теориялық интерпретациялау мүмкіндігі жүзеге асты. Сонымен қатар семихинонды I радикалдың триэтиламинге, сумен және гексаметаполмен тұзды өнімдер түзілу реакциясы арқылы UHF 3-21G әдісін эмпирикалық емес есептеу нәтижелері келтірілген.

A.S.Masalimov, E.M.Yergaliyeva, A.A.Tur, R.R.Rakhimov, A.I.Prokofiev
**Quantum-chemical investigation of the protonation reaction mechanism
of different molecules by 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl**

Theoretical interpretation of the experimental data was carried out by methods of modern quantum chemistry, in particular with the application of *ab-initio* calculations of software package Gaussian-2009 (Pittsburgh, USA). The results of *ab-initio* calculations in unrestricted Hartree-Fock approximation are given with using the basis set 3-21G profiles of PES intermolecular proton transfer reaction from semiquinone radical I to triethylamine, and the reactions of salt products with hexametapol and water.

References

- 1 Atkins P.W., de Paula J. *Physical chemistry*, 8th Edition, Oxford University Press, W.H.Freeman & Co, 2006, p.1097.
- 2 Weil J.A., Bolton J.R. *Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications*, J.Wiley, 2007.
- 3 Masalimov A.S., Prokofiev A.I., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I. *Russian Chemical Bulletin*, 1976, 9, p. 190-196.
- 4 Prokofiev A.I., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I. *Russian Chemical Bulletin*, 1974, 10, p. 2213-2219.
- 5 Foresman J.B. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods — Gaussian*, Pittsburgh Inc., 1996, p. 300.
- 6 Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*, New York: Wiley&Sons, 2001, p. 222.
- 7 Young D.C. *Computational Chemistry*, New York: Wiley&Sons, 2001, p. 398.
- 8 Masalimov A.S., Bazhikov K.T., Melbardis L.E., Prokofiev A.I. *Russian Academy of Sciences Bulletin, Chemical series*, 1994, 6, p. 2305-2310.
- 9 Masalimov A.S., Bocharova A.V., Gudun K.A., Kushekbayeva A.S., Nikolskiy S.N. *Bulletin of Karaganda State University, Chemistry series*, 2009, 2(54), p. 4-10.