

С.Н.Никольский, И.В.Корольков, А.А.Тур, И.Л.Стадник, А.С.Масалимов

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

ЭПР-спектроскопическое исследование протолитических свойств фенилуксусной кислоты спиновым зондом 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксилем в неводной среде

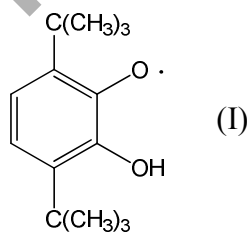
ЭПР-спектроскопически исследован межмолекулярный протонный обмен 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила фенилуксусной кислотой. Для описания межмолекулярного протонного обмена использованы четырехпрыжковая модель и модифицированное уравнение Блоха. Оценены кинетические параметры протонного обмена в среде толуола. Показано, что протолитическая способность фенилуксусной кислоты находится между ароматическими и алифатическими кислотами.

Ключевые слова: ЭПР-спектроскопия, спиновый зонд, межмолекулярный протонный обмен, уравнение Блоха, четырехпрыжковая модель, 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил, фенилуксусная кислота.

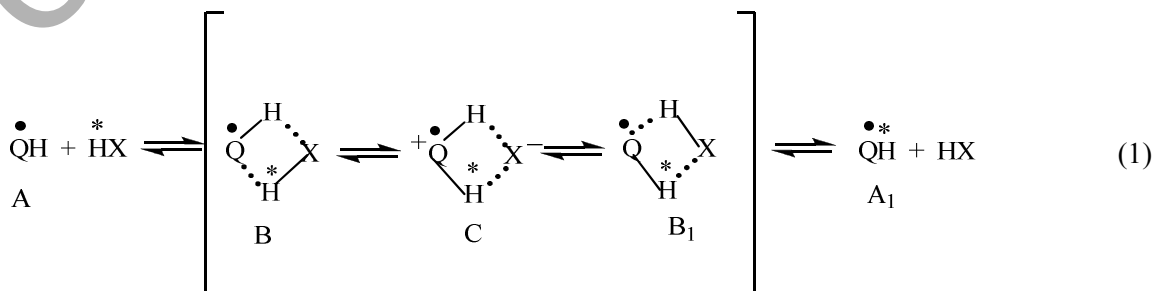
Карбоновые кислоты представляют несомненный интерес для химии и биохимии как с точки зрения участия в различных окислительных химических и биохимических процессах, так и для синтеза препаратов с заданной биологической активностью, поэтому весьма актуальным становится вопрос об их реакционной способности. Временные характеристики таких процессов могут находиться в диапазоне 10^1 – 10^{12} с⁻¹. Для исследования таких скоростей в наибольшей степени подходит динамическая ЭПР-спектроскопия, имеющая временную шкалу 10^6 – 10^9 с⁻¹, недоступную для других физических методов.

В работе исследованы протолитические свойства фенилуксусной кислоты (α -толуиловая кислота) с относительно невысоким значением кислотности ($pK_a = 4,28$), хорошо растворимой в органических растворителях и плохо растворимой в воде. Фенилуксусная кислота является продуктом распада фенилаланина и используется в парфюмерной и фармацевтической индустрии [1].

Для оценки протолитических свойств фенилуксусной кислоты был использован спиновый зонд — 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил (I), который применяется для исследования межмолекулярного протонного обмена с карбоновыми кислотами в неводных средах [2–3].



Ранее нами была предложена схема межмолекулярного протонного обмена между радикалом I и различными OH-кислотами [4],



в которой QH — семихинонный радикал I, находящийся в формах A и A₁, отличающихся между собой различной ориентацией спина протона, HX — карбоновая кислота. Основными интермедиатами

реакции (1) являются циклические четырехцентровые комплексы за счет водородной связи (ЦКВС) типа В и В₁ между кислотно-основными партнерами, С — семихинонный катион-радикал I.

На рисунке 1 приведены спектры ЭПР системы 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил – фенилуксусная кислота в толуольном растворе. Спектр ЭПР радикала I при отсутствии межмолекулярных взаимодействий представляет собой триплет дублетов, обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с кольцевыми и гидроксильным протонами с константами СТВ 0,392 и 0,162 мТл соответственно. При добавлении в раствор спинового зонда I исследуемой кислоты, способной обмениваться протоном с радикалом I, в спектре ЭПР последнего наблюдаются изменения, выражающиеся в уменьшении константы СТВ на гидроксильном протоне радикала I, характерные для межмолекулярной реакции протонного обмена. Из рисунка 1 видно, что гидроксильное расщепление в спектре ЭПР радикала I подвергается характерному уменьшению при повышении температуры системы от 290 до 390 К и при достижении системой температуры 380 К исчезает полностью, что соответствует межмолекулярной реакции протонного обмена между радикалом I и фенилуксусной кислотой.

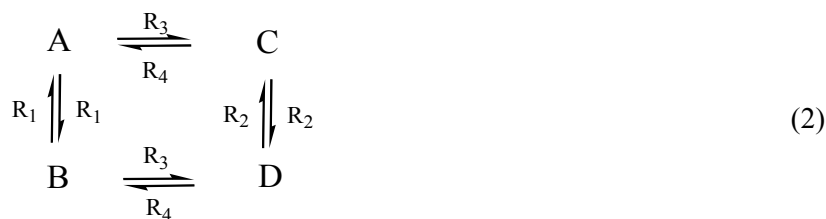


[RCOOH] = 0,25 моль/л, при температурах, К: а) 291, б) 318, в) 355, г) 380.

Растворитель — толуол. ♦♦♦ — экспериментальный спектр; — — теоретический спектр

Рисунок 1. Спектры ЭПР системы 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил – фенилуксусная кислота

Для оценки кинетических параметров данного процесса была использована компьютерная программа на алгоритмическом языке Visual Fortran, разработанная в среде Microsoft Visual Studio 2010, с графическим интерфейсом, позволяющим моделировать спектры ЭПР радикала, в основе которой лежит четырехпрыжковая модель и модифицированное уравнение Блоха [5]:



Подбирая значения скоростей процессов внутримолекулярной таутомерии (R_1 , R_2) и межмолекулярного протонного обмена (R_3 , R_4), а также магнитно-резонансные параметры радикала, можно изменять форму спектра ЭПР I, добиваясь полного совпадения расчетного спектра с экспериментальным. Поскольку таутомерные формы радикала являются вырожденными, скорости внутримолекулярной таутомерии ($R_1 = R_2$) и межмолекулярного протонного обмена ($R_3 = R_4$) равны. Симуляция спектров ЭПР реакции межмолекулярного протонного обмена проводилась при различных скоростях как внутримолекулярной водородотропии, так и протонного обмена. Были рассчитаны теоретические спектры ЭПР системы I — фенилуксусная кислота в среде толуола и получено хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими спектрами исследуемых систем при различных температурах, которые также представлены на рисунке 1.

Константу скорости исследуемой реакции оценивали по уравнению

$$k_{\text{обм}} = \frac{4R_{\text{обм}}}{[HX]}, \quad (3)$$

где $R_{\text{обм}} = R_3$ — скорость межмолекулярного протонного обмена; $[HX]$ — концентрация кислоты. Коэффициент $1/4$ учитывает вероятность изменения спина протона гидроксильной группы радикала I в результате реакции. Из аррениусовской зависимости удельной скорости обмена от температуры, представленной на рисунке 2, был оценен активационный барьер протонного обмена.

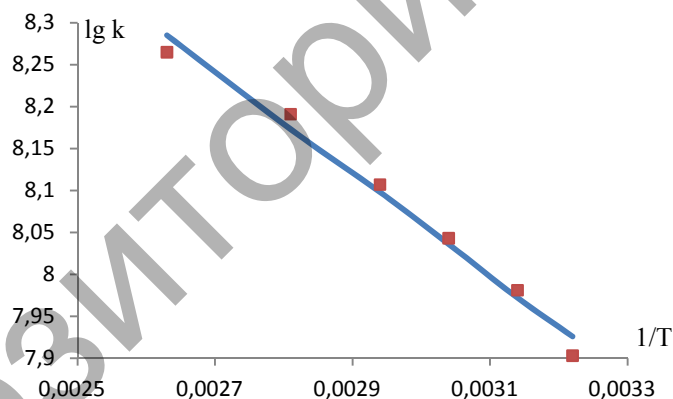


Рисунок 2. Зависимость удельной скорости реакции протонного обмена фенилуксусной кислоты с 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксидом от температуры в аррениусовских координатах

Как видно из рисунка 2, кинетические параметры реакции 1 в аррениусовских координатах $\lg k-1/T$ имеют линейный характер, а отклонение соответствует экспериментальной ошибке.

Кинетические параметры реакции межмолекулярного протонного обмена с фенилуксусной кислотой представлены в таблице. Здесь же приведены кинетические параметры межмолекулярного протонного обмена и с другими ранее исследованными ОН-кислотами в среде толуола.

Приведенные в таблице экспериментальные данные свидетельствуют о том, что протолитическая способность фенилуксусной кислоты находится между алифатической — уксусной кислотой и ароматической — бензойной кислотой. Сопоставление фенилуксусной кислоты с уксусной показывает, что замещение атома водорода на фенильную группу приводит к росту протолитической способности кислоты, а сравнение с бензойной кислотой — что разделение фенильной и карбоксильной групп посредством метиленовой группы уменьшает протолитическую способность кислоты. Следовательно, сопряжение карбоксильной группы с бензольным кольцом приводит к увеличению протолитической способности кислоты, а отсутствие сопряжения в фенилуксусной кислоте уменьшает протолитическую способность. В случае с коричной кислотой участие в сопряжении двойной связи

приводит к еще большему увеличению протолитической способности кислоты, однако ее термодинамическая кислотность меньше как бензойной, так и фенилуксусной кислот.

Т а б л и ц а

Кинетические параметры протонного обмена 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с кислотами (растворитель — толуол)

№	Кислота	$k_{\text{обм}}(293\text{K})$, л/моль·с	$k_{\text{обм}}^0$, л/моль·с	E_a , кДж/моль	pK_a
1	Уксусная (CH_3COOH)	$(5,1 \pm 0,7) \cdot 10^7$	—	$13,4 \pm 2,1$	4,76
2	Фенилуксусная ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$)	$(6,4 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(7,7 \pm 0,3) 10^9$	$11,7 \pm 0,7$	4,28
3	Бензойная ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$5,8 \pm 0,2$	4,17
4	<i>транс</i> -Коричная ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$)	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$5,8 \pm 0,4$	4,44

Интересной особенностью представленных в таблице кинетических данных для уксусной, фенилуксусной и бензойной кислот является корреляция между константой протонного обмена и термодинамической кислотностью рассмотренных кислот, т.е. с ростом термодинамической кислотности кислоты и соответствующим уменьшением значения pK_a кислоты увеличивается ее протолитическая способность.

Таким образом, полученные данные о протолитической способности кислот будут способствовать расширению представлений о реакционной способности веществ и развитию теоретических представлений о кислотно-основных взаимодействиях.

Список литературы

- 1 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. — М.: Химия, 1981. — С. 276.
- 2 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. — С. 2467.
- 3 Никольский С.Н. Симуляция спектров ЭПР 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила в реакции межмолекулярного протонного обмена // Вестник ЕНУ. — 2007. — № 6 (60). — С. 160–167.
- 4 Масалимов А.С., Бочарова А.В., Курманова А.Ф., Хасанова Е.Р., Никольский С.Н. ЭПР-спектроскопия протолитической способности карбоновых кислот // Вестник КарГУ. Сер. Химия. — 2009. — № 3 (55). — С. 4–10.
- 5 Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications. — J.Wiley, 2007. — P. 80–87.

С.Н.Никольский, И.В.Корольков, А.А.Тур, И.Л.Стадник, А.С.Масалимов

3,6-Ди-үш.бутил-2-оксифеноксил спиндік зондмен фенилсірке қышқылының сусыз ортадағы протолиттік қасиеттерін ЭПР-спектроскопиялық зерттеу

3,6-Ди-үш.бутил-2-оксифеноксилдің фенилсірке қышқылымен молекулааралық протон алмасуы ЭПР-спектроскопиялық зерттелді. Толуол ортасындағы протон алмасудың кинетикалық өлшемдері бағаланды. Фенилсірке қышқылының протолиттік қабілеттілігі ароматты және алифатты қышқылдар аралығында тұратындығы көрсетілді.

S.N.Nikolskiy, I.V.Korolkov, A.A.Tur, I.L.Stadnik, A.S.Masalimov

EPR-spectroscopy investigation of the protolytic properties of phenylacetic acid by spin probe 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl in nonaqueous media

The intermolecular proton exchange of 3,6-di-tert-butyl-2-hydroxyphenoxyl by phenylacetic acid were analyzed by the ESR technique. The four jump model and the modified Bloch equation were used for the intermolecular proton exchange description. The kinetic parameters of proton exchange were estimated in the toluene solution. It was shown that photolytic ability of phenylacetic acid was between aromatic and aliphatic acids.

References

- 1 Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Chemical brief guide*, Moscow: Khimiya, 1981, p. 276.
- 2 Prokof'ev A.I., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P., Belostotskaya I.S., Ershov V.V., Kabachnik M.I. *Izvestiya AN SSSR, Chem. Ser. [Russian Chemical Bulletin]*, 1974, p. 2467.
- 3 Nikolskiy S.N. *Vestnik ENU*, 2007, 6(60). p. 160–167.
- 4 Masalimov A.S., Bocharova A.V., Kurmanova A.F., Khasanova E.R., Nikolskiy S.N. *Vestnik Karagandinskogo Universiteta [Bulletin of Karaganda State University]*, *Chem. Ser.*, 2009, 3(55), p. 4–10.
- 5 Weil J.A., Bolton J.R. *Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications*, J.Wiley, 2007, p. 80–87.

Репозиторий КАРГУ