

Р.Р.Рахимов<sup>1</sup>, А.А.Тур<sup>2</sup>, А.С.Масалимов<sup>2</sup>, С.Н.Никольский<sup>2</sup><sup>1</sup>Норфолкский государственный университет, США;<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: sergeynikolsky@mail.ru)

### ЭПР-спектроскопическое исследование межмолекулярного протонного обмена 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с хинолин-2-карбоновой кислотой в неводной среде

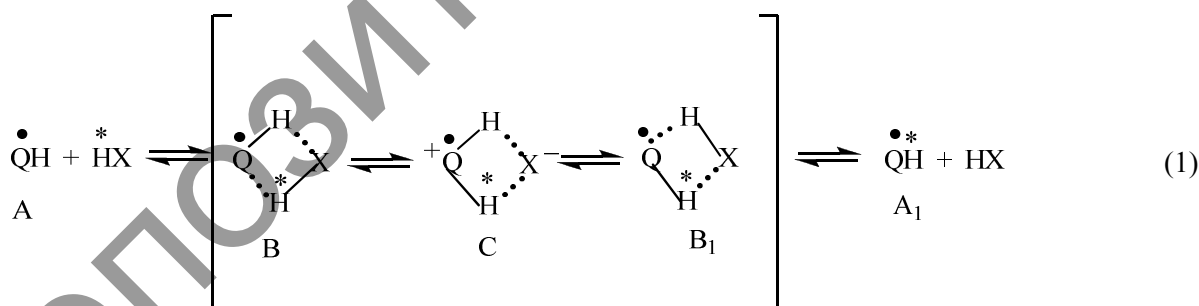
В работе исследован межмолекулярный протонный обмен 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с хинолин-2-карбоновой кислотой в среде толуола. Оценены кинетические параметры протонного обмена. Квантово-химически в неэмпирическом приближении рассчитаны промежуточные комплексы за счет водородной связи 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с хинолин-2-карбоновой кислотой.

*Ключевые слова:* межмолекулярный протонный обмен, хинолин-2-карбоновая кислота, кинетические параметры, промежуточные комплексы.

Кинетическая кислотность, или протолитическая реакционная способность, карбоновых кислот представляет собой несомненный интерес для фундаментальной химии с точки зрения зависимости ее, например, от длины алифатической цепи, количества карбоксильных групп, принадлежности к разным классам исходных органических соединений, из которых они синтезированы, влияния природы среды и других факторов [1].

В данной работе представлены результаты исследований методом динамической ЭПР-спектроскопии кинетики быстропротекающих протолитических реакций в неводных растворах хинолин-2-карбоновой кислоты. В качестве спинового зонда для спектроскопических измерений также был использован стабильный семихинонный радикал 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил, который ранее был апробирован и протестирован для подобного рода применений [2]. Характерной особенностью хинолин-2-карбоновой кислоты ( $pK_a = 4,95$ ) является наличие атома азота в ароматическом кольце, и в основном она существует в форме цвиттер-ионов [3].

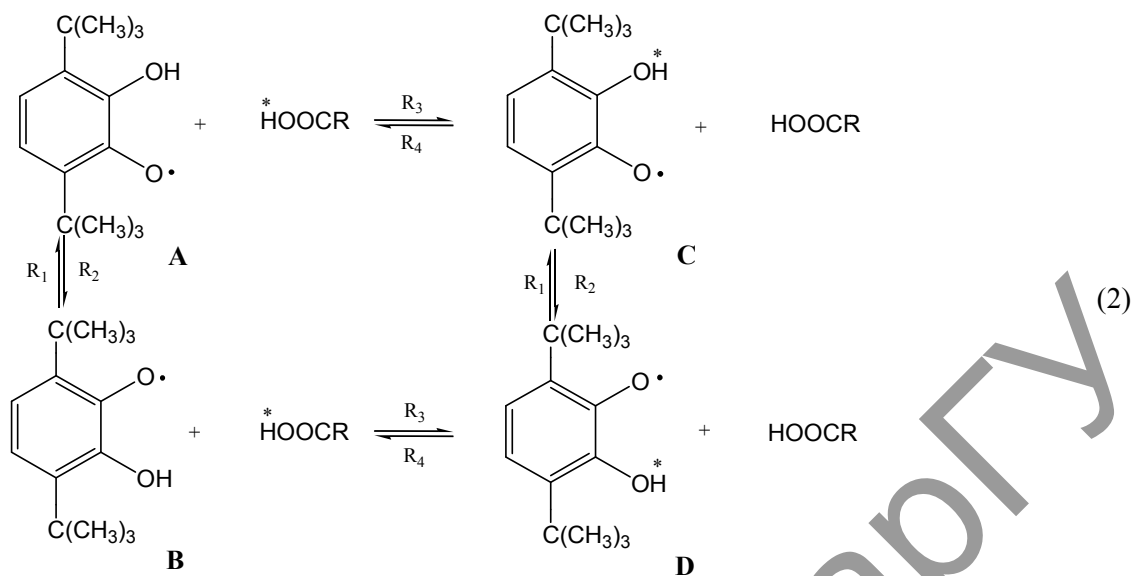
На основании проведенных ранее в лаборатории радиоспектроскопии систематических спектральных исследований был предложен следующий общий механизм межмолекулярного протонного обмена между I и OH-кислотами:



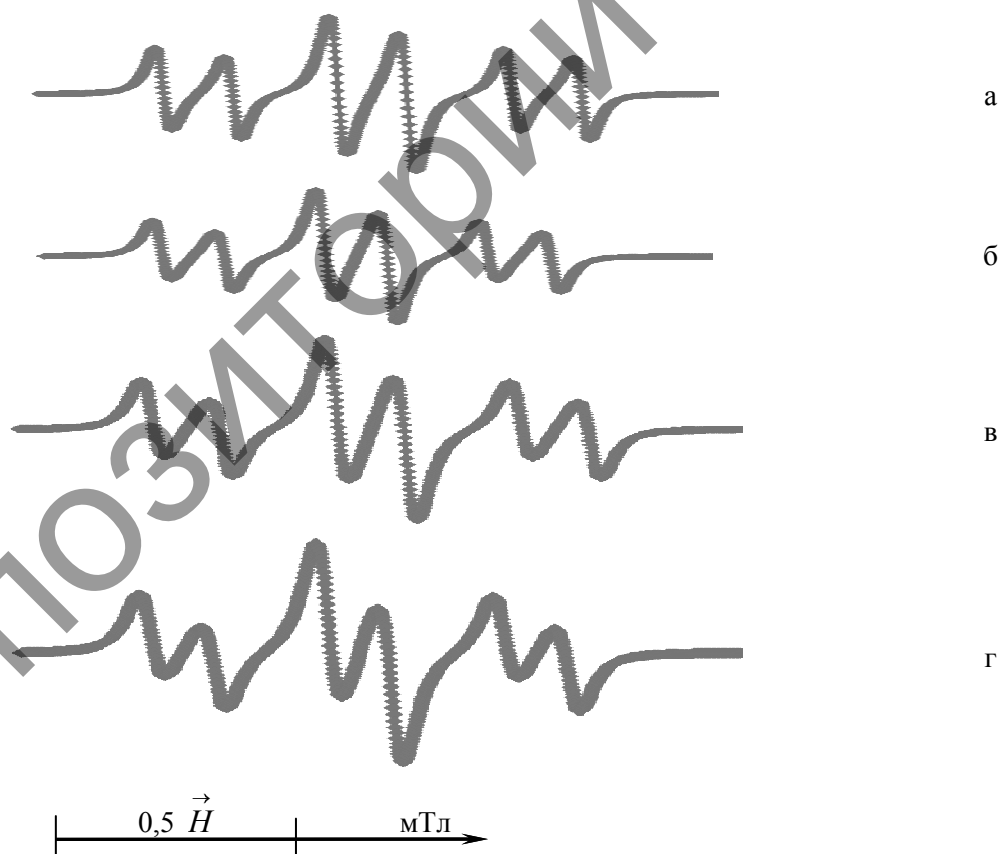
Предполагается, что основными интермедиатами реакции (1) являются четырехцентровые комплексы за счет водородной связи циклического типа В и В<sub>1</sub> (ЦКВС) между кислотно-основными партнерами.

Реакцию межмолекулярного протонного обмена, с учетом внутримолекулярной таутомерии в радикале I с OH-кислотами, можно представить в виде следующей схемы. В ней А, В, С и D — различные таутомерные формы радикала I, а HOOCR — OH-кислота. Причем поскольку таутомерия в радикале I является вырожденной, то скорости внутримолекулярной таутомерии будут равны  $R_1 = R_2$ , а поскольку обмен протекает между одинаковыми частицами, то скорости протонного обмена также будут равны  $R_3 = R_4$ .

Спектры регистрировались на ЭПР-спектрометре РЭ-1306, снабженном температурной приставкой, в диапазоне температур от +120 до -100 °С аналогово-цифровым интерфейсом для преобразования сигнала и вывода спектра на персональный компьютер с последующей статистической обработкой полученных данных.



На рисунке 1 приведены спектры системы 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил — хинальдиновая кислота в толуоле, концентрация последней составила 0,173 моль/л. Спектр ЭПР радикала представляет собой триплет дублетов с константами СТВ, равными  $a_{\text{H}} = 0,392$  мТл на магнитно-эквивалентных протонах бензольного кольца, и  $a_{\text{H}}^{\text{OH}} = 0,160$  мТл на гидроксильном протоне [3].



[ХК] = 0,173 моль/л. Температура, К: а) 295; б) 335; в) 357; г) 399;  
 — — экспериментальный спектр; ♦♦ — теоретический спектр

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

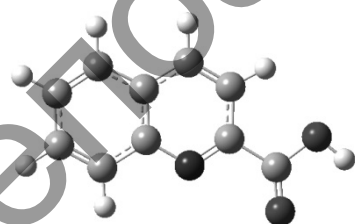
С учетом схемы (2) для оценки кинетических параметров данного процесса была использована разработанная в лаборатории компьютерная программа «EXCHANGE» на алгоритмическом языке Фортран-2003 с графическим интерфейсом, позволяющим моделировать спектры ЭПР радикала [4]. Подбирая значения скоростей процессов 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. Симуляция спектров ЭПР реакции МПО проводилась при различных скоростях как внутримолекулярной водородотропии, так и протонного обмена, были рассчитаны теоретические спектры ЭПР системы I — хинальдиновая кислота в среде толуола. Было получено хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими спектрами исследуемых систем при различных температурах [5].

Кинетические параметры данного процесса составили  $k_{обм}(293K) = (4,8 \pm 0,3) \cdot 10^6$  л/моль·с,  $E_{акт} = 21,4 \pm 2,0$  кДж/моль. Сопоставление данных параметров с ранее полученными для бензойной кислоты  $k_{обм}(293K) = (1,32 \pm 0,3) \cdot 10^8$  л/моль·с,  $E_{акт} = 9,3 \pm 0,9$  кДж/моль показывает, что константа скорости обмена с хинальдиновой кислотой практически на 2 порядка меньше, а активационный барьер в 2 раза выше. Данное явление, во-первых, можно связать с более низким значением термодинамической кислотности хинальдиновой кислоты  $pK_a = 4,95$ , по сравнению с бензойной  $pK_a = 4,18$ , во-вторых, наличие в молекуле хинальдиновой кислоты карбоксильной группы в  $\alpha$ -положении к атому азота в ароматическом кольце приводит к образованию внутримолекулярной водородной связи, на разрыв которой для осуществления протонного обмена требуется значительная энергия [3].

Как показали проведенные выше ЭПР-спектроскопические исследования, стабильный семихинонный радикал I способен вступать в неводных средах в реакцию быстрого межмолекулярного протонного обмена с карбоновыми кислотами различного строения. При этом в отличие от первичных и вторичных аминов, для которых спектрально регистрируется ионная пара семихинонного анион-радикала с аммониевым катионом, являющегося короткоживущим интермедиатом обменной реакции, в смесях I с карбоновыми кислотами фиксируются спектры ЭПР другого интермедиата протолитической реакции — катион-радикала, образующегося при протонировании CP I более сильной кислотой, например 3-фторуксусной [6].

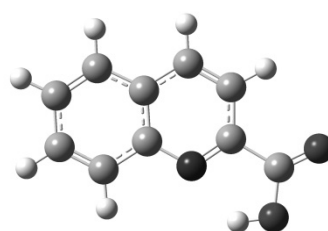
Вместе с тем многочисленные экспериментальные данные по быстрому протонному обмену между CP I и различными Н-кислотами показывают, что непременным условием такой межмолекулярной реакции, по всей вероятности, является обязательное образование между реакционными партнерами главного интермедиата, представляющего собой комплекс за счет двух водородных связей (КВС), имеющего циклическое строение.

В работе методами *ab-initio*, с использованием базиса 3–21G, входящего в квантово-химический программный пакет Gaussian-09, исследованы некоторые наиболее важные типы структур, которые могут влиять на течение протолитической обменной реакции. Расчеты указанных структур проводились с полной оптимизацией всех геометрических параметров комплексов.



$E(\text{RHF}) = -579,52427297$  а.у.

Обычная форма



$E(\text{RHF}) = -579,52762702$  а.у.

Цвиттер-ионная форма

Рисунок 2. Строение молекулы хинальдиновой кислоты

Как видно из рисунка 2, цвиттер-ионные формы кислот обладают большей термодинамической стабильностью.

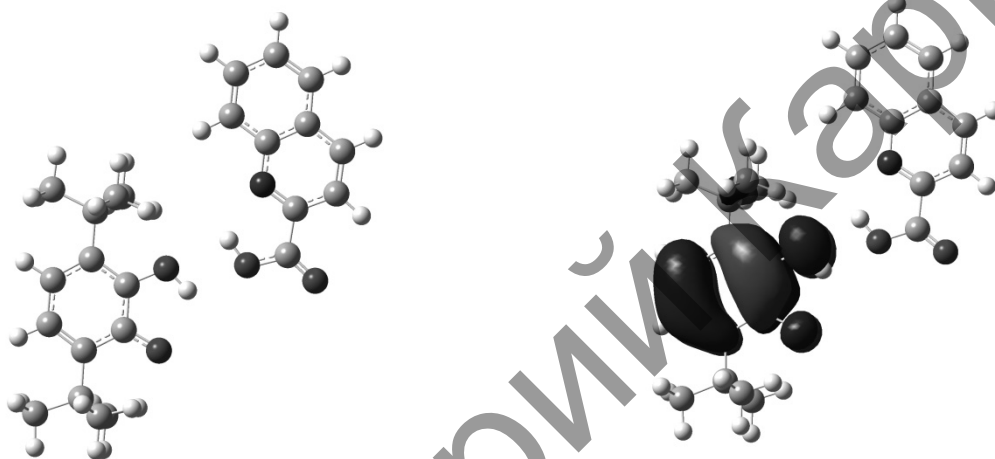
На рисунке 3 представлены структуры КВС I с хинальдиновой кислотой, в которых кислый протон карбоновой кислоты координируется с атомом кислорода гидроксильной группы I (циклический КВС), с радикальным центром (радикальный КВС) и образует циклический КВС с двумя водородны-

ми связями. Здесь же приведены полные энергии промежуточных структур, соответствующих КВС, и пиктограммы высших занятых молекулярных орбиталей этих образований.

Квантово-химически нами было установлено, что разрушение этого водородного мостика резко повышает полную энергию РКВС, т.е. уменьшает термодинамическую устойчивость данной структуры.

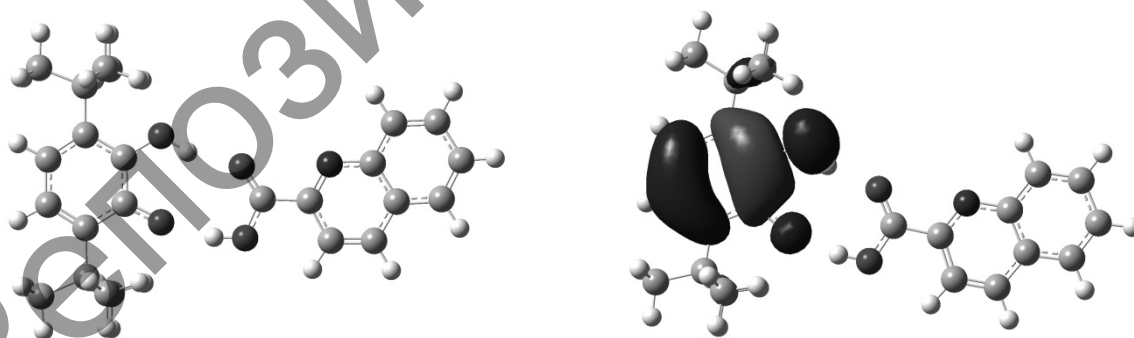
Проведенные *ab-initio* расчеты показали, что циклический комплекс (ЦКВС), ответственный за межмолекулярный протонный обмен между указанными ОН-кислотами, как и предполагалось нами ранее из ЭПР-спектроскопических наблюдений, имеет несимметричное строение. В частности, расстояния между кислыми атомами водорода и соответствующими атомами кислорода, с которыми они координируются, равны 2,29 и 2,64 Å. Причем кислый протон I располагается ближе к своему реакционному центру, чем аналогичный протон карбоновой кислоты.

ЦКВС



$$E(\text{UHF}) = -1271.97861742 \text{ a.u.}$$

РКВС



$$E(\text{UHF}) = -1271.98946562 \text{ a.u.}$$

Рисунок 3. Строение и ВЗМО комплексов радикала СР I с молекулой хинальдиновой кислоты

Из приведенных на рисунке 3 пиктограмм ВЗМО соответствующих комплексов видно, что ни в одном из них неспаренный электрон радикала не переходит на молекулу кислоты. Этот факт не противоречит экспериментальным спектрам ЭПР исследованной системы.

## References

- 1 Masalimov A.S., Bocharova A.B. et al. EPR-spectroscopy of carboxylic acids protolytic ability // Vestnik KSU. Ser. Chem. — 2009. — No. 3(55). — P. 4–10.
- 2 Prokof'ev A.I., Bubnov N.N. et al. Investigation of proton exchange in 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl by EPR-method // Bulletin of USSR AS. Ser. Chem. — 1974. — P. 2467.
- 3 General organic chemistry / Ed. by N.K.Kochetkov. — Vol. 4. — Moscow: Chemistry, 1981. — P. 276.
- 4 Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications. — J.Wiley, 2007. — P. 80–87.
- 5 Nikolskiy S.N. Simulation of 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl EPR spectrum in the reaction of intermolecular proton exchange // Vestnik ENU. — 2007. — No. 6(60). — P. 160–167.
- 6 Foresman J.B. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. — Gaussian, Inc, 1996. — 300 p.

Р.Р.Рахимов, А.А.Тур, А.С.Масалимов, С.Н.Никольский

### **3,6-Ди-трет.бутил-2-оксифеноксилдің хинолин-2-карбон қышқылмен сусыз ортадағы молекулааралық протон алмасуын ЭПР-спектроскопиялық зерттеу**

Мақалада толуолды ортада 3,6-ди-үш.бутил-2-оксифеноксилдің хинальдинді қышқылмен молекулааралық протон алмасуы зерттелді. Протонды алмасудың кинетикалық өлшемдері бағаланды. 3,6-ди-үш.бутил-2-оксифеноксилдің хинальдинді қышқылмен сутектік байланысы нәтижесінде түзілетін аралық комплекстері квантхимиялық эмпирикалық емес жақындалар арқылы есептелінді.

R.R.Rakhimov, A.A.Tur, A.S.Masalimov, S.N.Nikolsky

### **EPR-spectroscopy investigation of the intermolecular proton exchange of 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl with quinoline-2-carboxylic acid in non-aqueous media**

The intermolecular proton exchange of 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl with quinoline-2-carboxylic acid was investigated by EPR-spectroscopy in toluene. There were estimated the kinetic parameters of proton exchange. The intermediate complexes of 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl with quinoline-2-carboxylic acid were calculated by the quantum-chemical method in an ab initio approach.