



Рисунок 2. Демонстрация работы приложения

Литература:

1. Электронный справочник MSDN: <http://www.msdn.microsoft.com>
2. Дуглас Камер, Дэвид Л. Стивенс Сети TCP/IP, том 3. Разработка приложений типа клиент/сервер для Linux/POSIX – Изд.: Вильямс, 2002.
3. Исаченко О.В. Программное обеспечение компьютерных сетей: Учебное пособие. – Изд.: М.: ИНФРА-М, 2012.

Вознюк С.С., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова, химический факультет, студент гр. Хе-42;

Ашеева А.А., Смайлова Г.Б., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова, химический факультет, магистранты гр. М(Хе)-22;

Рахимжанова Г.А., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова, химический факультет, магистрант гр. М(Хо)-22

(Научный руководитель – к.х.н., доцент **Пустолайкина И.А.**)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ СЕМИХИНОННЫХ РАДИКАЛОВ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Стабильные радикалы нашли в настоящее время широкое применение в различных областях химии, физики и биологии в качестве специфических спиновых зондов, меток, ловушек и т.д. Благодаря спектроскопии ЭПР высокого разрешения долгоживущие органические парамагнетики могут быть использованы при изучении кинетики быстропротекающих по времени химических процессов в растворах [1]. Стабильные радикалы дают ценную информацию о механизме реакций, протекающих между компонентами системы, которые либо не реагируют, либо слабо реагируют с

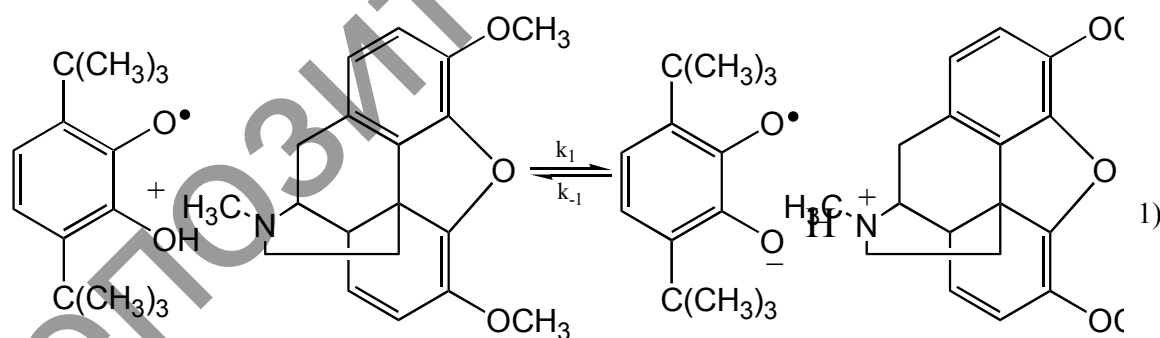
радикалами [2]. В этом случае последние играют роль теста, индикатора механизма реакции. Помимо практического применения стабильных радикалов, сам вопрос их реакционной способности представляет значительный интерес фундаментального характера для современной химии.

Реакционная способность свободных радикалов определяется главным образом наличием свободной валентности, благодаря которой они могут вступать в реакции радикального замещения, присоединения, распада, изомеризации, рекомбинации и диспропорционирования. Необычными являются нерадикальные региоселективные реакции, в которых неспаренные электроны не участвуют в образовании новых химических связей - реакции без затрагивания свободной валентности [3]. К числу таких реакций, по-видимому, можно отнести процессы протолиза и протонирования радикалов, так как они не сопровождаются гибелью свободной валентности.

Реакции без затрагивания свободной валентности характерны для семихинонных радикалов. Семихиноны - это сравнительно устойчивые свободные радикалы, которые образуются при восстановлении хинонов или при окислении гидрохинонов. Семихинонные радикалы или стабильные оксифеноксилы впервые были синтезированы из пространственно-затрудненных хинонов и фенолов в Институте элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН (Москва) в 1973 году А.И. Прокофьевым, С.П. Солодовниковым, Н.Н. Бубновым и исследованы на предмет внутри- и межмолекулярной химической динамики [4-6]. С 1974 года к этим исследованиям в ИНЭОС РАН подключился А.С. Масалимов, который продолжил их в лаборатории радиоспектроскопии КарГУ имени Е.А. Букетова [7, 8].

Поскольку протолитические реакции в радикал-содержащих системах протекают «без затрагивания свободной валентности», то методом ЭПР можно проследить за всеми стадиями жидкофазного кислотно-основного превращения в реакционной смеси. ЭПР-спектроскопически было показано, что семихинонные радикалы благодаря своему строению склонны проявлять двойственную протолитическую реакционную способность: в реакциях с основаниями радикалы играют роль кислот, а в реакциях с кислотами - роль оснований. В работе [9] представлены результаты сравнительной оценки кинетической кислотности семихинонных радикалов 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила (I), 4,6-ди-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксила (II), 4-трифенилметил-6-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксила (III), выполненной на основании ЭПР-спектроскопических данных. В качестве протоноакцептора в протолитической реакции был выбран алкалоид фенантренового ряда - тебаин, который представляет собой третичный амин с $pK_a = 7,0$.

Упрощенно протолитическую реакцию 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с тебаином можно представить следующим образом [9]:



Полученные экспериментальные данные по протонированию тебаина радикалами I - III в среде толуола [9] представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Кинетические и термодинамические параметры протонного переноса от семихинонных радикалов к тебаину. Растворитель - толуол

Радикал	$K_p(293K)$ л/моль	$-\Delta H \pm 3,0$ кДж/моль	$-\Delta S$ Дж/моль·К	$k_1(293K)$ л/моль·с	$E_1 \pm 6,0$ кДж/моль	$k_{-1}(293K)$ с ⁻¹	$E_{-1} \pm 4,0$ кДж/моль
I	1,8	25,1	81,7	$5,4 \cdot 10^8$	17,2	$3,7 \cdot 10^7$	48,2
II	$8,5 \cdot 10^2$	47,3	105,2	$2,2 \cdot 10^8$	1,7	$2,6 \cdot 10^5$	49,0
III	$6,2 \cdot 10^3$	63,7	148,1	$3,0 \cdot 10^7$	1,0	$4,9 \cdot 10^3$	64,6

Из данных таблицы 1 видно [9], что в ряду семихинонных радикалов I, II, III увеличивается протондонорная способность, что проявляется в росте суммарной константы равновесия на 3 порядка, при переходе от I к III. Увеличение равновесной кислотности образцов в этом ряду, сопровождается симбатными изменениями в энтальпийных и энтропийных потерях реакции.

В настоящей работе протондонорная способность радикалов I, II, III была исследована методами квантовой химии. Представлялось интересным проследить, сохраняется ли закономерность в изменении протондонорной способности радикалов I, II, III, установленная ЭПР-спектроскопически, при квантово-химической оценке.

Ранее было показано [10-11], что энергия депротонирования может служить для квантово-химической характеристики силы кислот. Энергия депротонирования кислоты квантово-химически может быть оценена как разность величин полной энергии кислоты HA и аниона A⁻, образующегося при ее депротонировании:



Полная энергия протона равна нулю, поэтому:

$$\Delta E_{\text{депрот.}} = E_{\text{полн.}}(HA) - E_{\text{полн.}}(A^{-}), \quad (2)$$

Так как искомая разностная величина $\Delta E_{\text{депрот.}}$ на несколько порядков меньше каждой из рассчитываемых энергий по отдельности, то расчеты необходимо производить максимально точно. В этой связи для оценки разницы $\Delta E_{\text{депрот.}}$ в полных энергиях кислоты и ее аниона в квантово-химических расчетах нами был использован *ab initio*-метод UHF в расширенном базисе 6-31G. Для учета спиновых состояний расчетных структур был использован неограниченный метод Хартри-Фока (Unrestricted Hartree-Fock method, UHF), который рассматривает спин-орбитали с различным пространственным распределением для a- и b- орбиталей. Этот метод применяется при изучении систем с открытыми электронными оболочками, каковыми являются свободные семихинонные радикалы. Расчеты проводились с помощью программного пакета Gaussian-2009 [12].

В таблице 2 представлены полученные в результате квантово-химических расчетов методом *ab initio* UHF 6-31G полные энергии расчетных структур радикалов I, II, III и их анионов, а также энергия их депротонирования.

Таблица 2 - Энергия депротонирования радикалов I, II, III. Метод расчета - UHF 6-31G

Радикал		E _{полн.} (HA), а.у.	E _{полн.} (A ⁻), а.у.	ΔE _{депрот.} , а.у.
№	Название			
I	3,6-ди-трет. бутил-2-оксифеноксил	-691,826456	-691,2377054	0,58875
II	4,6-ди-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксил	-1150,67783	-1150,106128	0,5717
III	4-трифенилметил-6-трет. бутил-3-хлор-2-оксифеноксил	-1722,00173	-1721,435159	0,56657

Из представленных в таблице 2 данных видно, что энергия депротонирования уменьшается в ряду радикал I→II→III. Наименьшей энергией депротонирования характеризуется радикал III, а наибольшей – радикал I. Так как чем сильнее кислота, тем легче она отдает протон, и тем меньше энергия депротонирования, то кислотность радикалов в ряду радикал I→II→III растет. Согласно проведенных квантово-химических расчетов радикал III является наиболее сильной кислотой в исследуемом ряду семихинонных радикалов, а радикал I – самой слабой кислотой. Это полностью согласуется с ЭПР-спектроскопическими данными.

В таблице 3 представлены геометрические структуры радикалов I, II, III и их анионов, полученные в результате квантово-химических расчетов методом *ab initio* UHF 6-31G с полной оптимизацией всех геометрических параметров расчетных структур. Визуализация расчетных структур выполнена с помощью графической оболочки GaussView 5.0.8 [13].

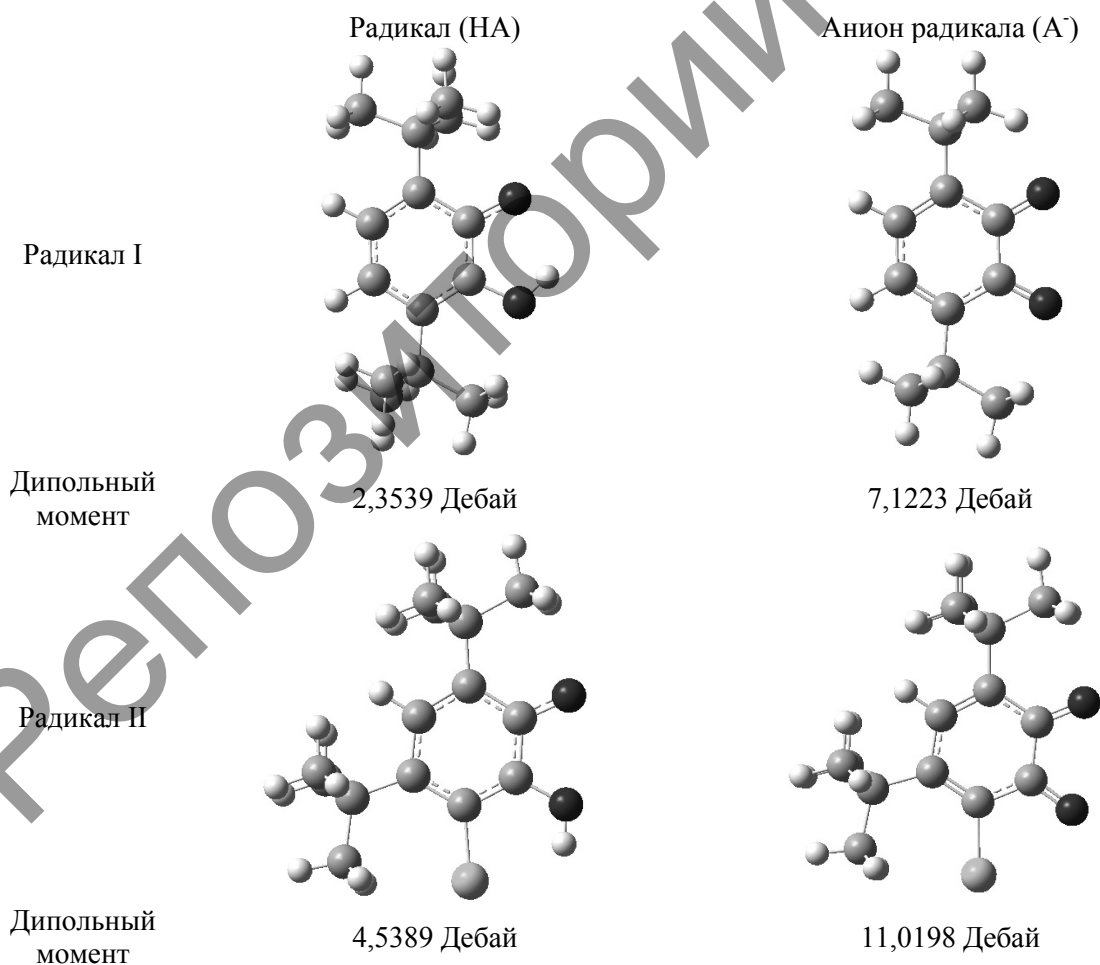
Представлялось интересным количественно оценить кислотную силу исследуемых семихинонных радикалов I, II, III. Ранее [11] был выполнен сравнительный анализ зависимости показателя кислотности ряда OH-кислот от энергии депротонирования, оцененной квантово-химически UHF *ab initio*-методом в базисе 6-31G с помощью программного комплекса Gaussian-2009.

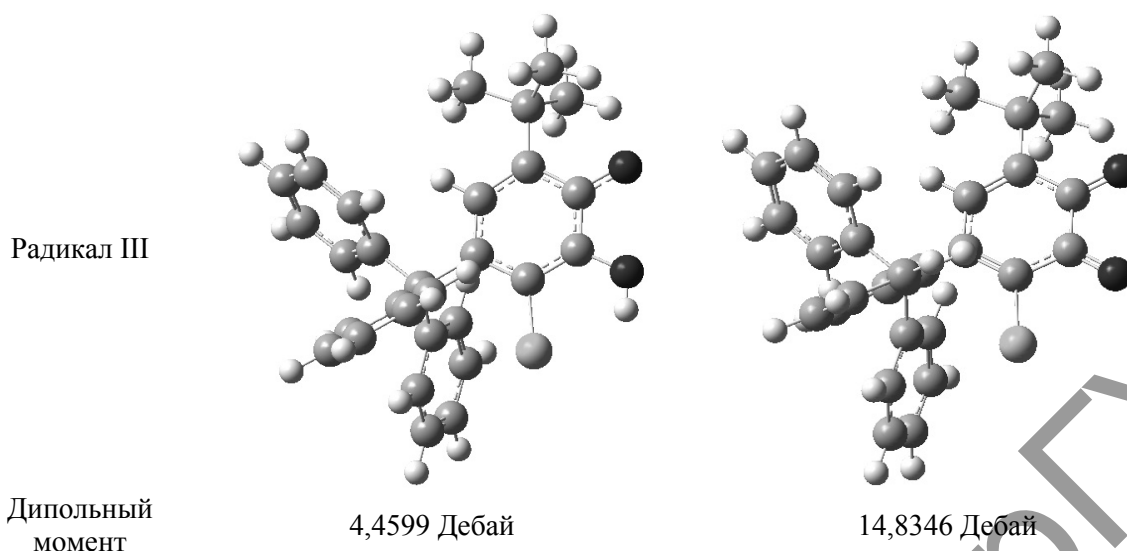
Результаты оценки энергии депротонирования для ряда ОН-кислот как разницы ΔE в полных энергиях кислоты и сопряженного с ней основания, представлены в таблице 4. В таблице 4 кислоты расположены в порядке возрастания значения величины pK_a .

Таблица 3 - Энергия депротонирования (ΔE) и справочные [14] значения величины pK_a для ряда исследуемых кислот. Метод расчета – UHF 6-31G

№ п/п	Сопряженная пара		Полная энергия, а.е.		$\Delta E_{\text{депрот.}}, \text{ а.е.}$	pK_a
	кислота	основание	кислота	основание		
1	H_3O^+	H_2O	-76,27633	-75,9854	0,2910	-1,74
2	H_2SO_3	HSO_3^-	-622,9644	-622,4218	0,5425	1,78
3	H_3PO_4	H_2PO_4^-	-641,7275	-641,1926	0,5350	2,14
4	H_2SeO_3	HSeO_3^-	-2622,7660	-2622,2374	0,5286	2,17
5	HNO_2	NO_2^-	-204,5219	-203,9663	0,5556	3,29
6	HCOOH	HCOO^-	-189,6772	-189,1182	0,5590	3,75
7	CH_3COOH	CH_3COO^-	-229,0050	-228,4296	0,5754	4,76
8	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	-641,1926	-640,4498	0,7428	7,21
9	HCO_3^-	CO_3^{2-}	-262,9568	-262,1522	0,8046	10,33
10	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	-640,4498	-639,4915	0,9583	12,34

Таблица 4 - Геометрические структуры радикалов I, II, III (НА) и их депротонированных анионов (А⁻). Метод расчета - UHF 6-31G





Из сравнения данных, представленных в таблицах 2 и 4 видно, что энергия депротонирования исследуемых семихинонных радикалов I, II, III коррелирует с энергией депротонирования муравьиной и уксусной карбоновых кислот. Из этого можно сделать вывод о том, что семихинонные радикалы по своей силе сопоставимы с муравьиной и уксусной кислотами, т.е. относятся к кислотам средней силы.

Для количественной оценки силы радикалов I, II, III можно воспользоваться уравнением линейной аппроксимации зависимости справочного значения показателя кислотности 10 OH-кислот от энергии депротонирования, оцененной квантово-химически [11]. На рисунке представлен график зависимости между энергией депротонирования, оцененной квантово-химически и справочными значениями величины pK_a для ряда из 10 OH-кислот. Также на рисунке приведена прямая, построенная путем линейной аппроксимации, выполненной методом наименьших квадратов, и значение коэффициента корреляции Пирсона.

Подстановкой в уравнение линейной аппроксимации $y=22,71x-9,237$ значений энергии депротонирования, полученных для семихинонных радикалов I-III квантово-химически, были получены теоретически оцененные показатели кислотности исследуемых радикалов (таблица 5).

Таблица 5 - Теоретически оцененные показатели кислотности радикалов I, II, III

Радикал		$\Delta E_{\text{депрот.}}$, а.у.	pK_a
№	Название		
I	3,6-ди-трет. бутил-2-оксифеноксил	0,58875	4,13353
II	4,6-ди-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксил	0,5717	3,74631
III	4-трифенилметил-6-трет. бутил-3-хлор-2-оксифеноксил	0,56657	3,62986

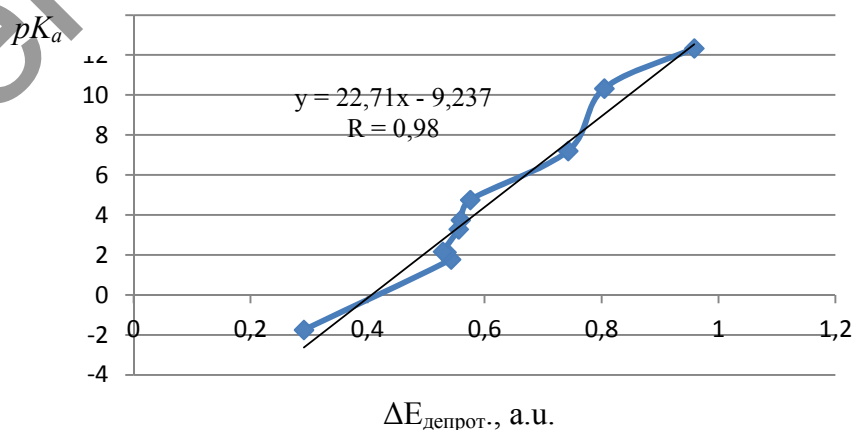


Рисунок 1. График зависимости справочного значения величины pK_a от энергии депротонирования для ряда из 10 OH-кислот. Метод расчета – UHF 6-31G

Из данных таблицы 5 видно, что теоретически оцененный показатель кислотности радикала III составил величину 3,63, радикала II – 3,75, радикала I – 4,13. Данные количественные характеристики кислотности радикалов I-III были получены впервые, так как экспериментальное определение показателя кислотности радикалов невозможно ввиду их неустойчивости, особенно в протондонорных водных средах.

Таким образом, в результате проведенного исследования квантово-химически была исследована кислотность семихинонных радикалов I-III методом UHF в базисе 6-31G с помощью программного комплекса Gaussian-2009 оценена энергия депротонирования исследуемых радикалов. Показан рост кислотной силы радикалов в ряду I→II→III. В результате сопоставительного анализа с ранее полученными данными предположено, что семихинонные радикалы по своей силе сопоставимы с муравьиной и уксусной кислотами, т.е. относятся к кислотам средней силы. Впервые получены количественные характеристики кислотности радикалов I-III.

Литература:

1. Lund A., Shiotani M., Shimada S. Principles and Applications of ESR Spectroscopy. – Springer, 2011. - 461 p.
2. Lund A., Shiotani M. EPR of Free Radicals in Solids. – Springer, 2013. - 414 p.
3. Хигаси К.Н. Квантовая органическая химия / К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, пер. с англ.: М. Н. Варгафтик ; под ред.: М. Е. Дяткина. – М. : Мир, 1967. – 379 с.
4. Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.И., Белостоцкая И.С., Ершов В.В., Внутримолекулярный обмен водорода в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле// Доклады АН СССР, 1973, 210. - С.361.
5. 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. химии, 1974, 10. - С.2213.
6. Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Белостоцкая И.С., Ершов В.В., Кабачник М.И. Исследование методом ЭПР протонного обмена в 3,6-ди-трет. бутил-2-оксифеноксиле// Изв. АН СССР, сер.химии, 1974. - С.2467.
7. Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Мулдахметов З.М. Кислотно-основные свойства семихинонных радикалов. - В кн. «Теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и строения вещества», Караганда, 1982. - С.26.
8. 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.химии, 1976. - С.190.
9. Масалимов А.С., Никольский С.Н., Абдыкаримова А.П., Прокофьев А.И., Мулдахметов З.М. Исследование методом ЭПР кинетики протонного переноса к тебаину// Изв. АН Каз.ССР, сер.химии, 1989, № 2. - С. 15.
10. Пустолайкина И.А. Исследование возможности предсказания значения величины pK_a методами квантовой химии. // Вестник КарГУ. Серия «Химия». – 2009. - №3. – С.4-9.
11. Пустолайкина И.А. Квантовохимическая оценка протолитической способности ряда ОН-кислот ab initio-методами// Вестник Карагандинского университета. - Серия химия. – 2011. - №3(63). – С.3-8.
12. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. Gaussian 09, Revision C.01. - Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2009. – 389p.
13. Dennington R., Keith T., Millam J. GaussView, Version 5. - Semichem Inc., Shawnee, Mission KS. - 2009. – 347p.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия. – 1989. - 446с.