

Қолданылған әдебиеттер:

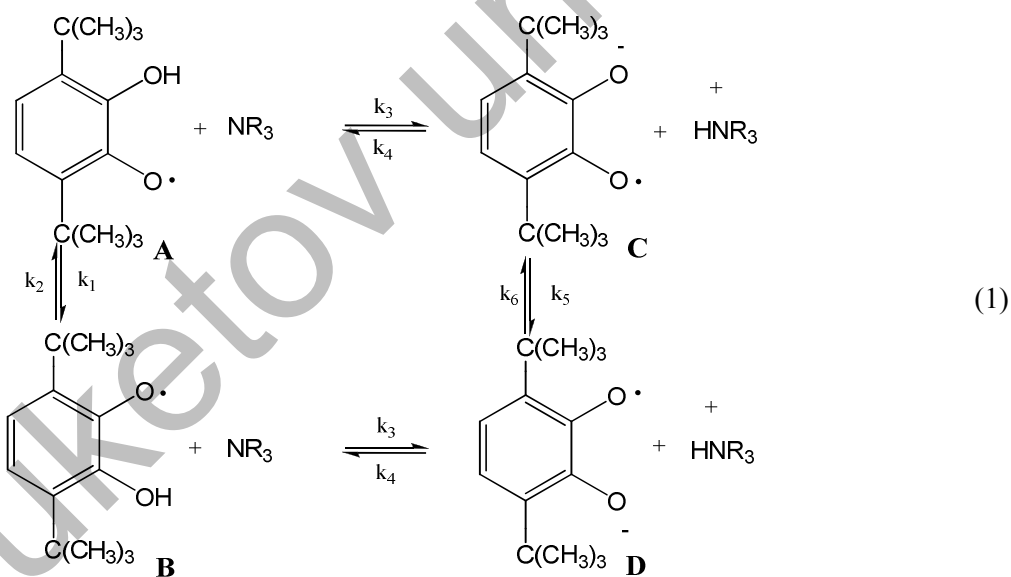
1. Шел Пинк. Повседневные ритуалы и рецепты для осознанной красоты. Косметология, психология, - 2017. 68 с.
2. Анджели Махто. Библия ухода за кожей. Все, о чем вы хотите спросить своего косметолога. Здоровье, косметология, - 2018. 150 с.
3. Варламова О. Энциклопедия натуральных средств для красоты и здоровья. Здоровье, косметология, - 2013, с. 255.

Головенко А.С., Карагандинский университет имени академика Е.А.Букетова, химический факультет, гр. МХе-62, магистрант
(Научный руководитель — д.х.н., профессор Никольский С.Н.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ АМИНОВ МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

Исследование реакционной способности веществ, в том числе и его количественных характеристик всегда будет представлять несомненный интерес для химиков экспериментаторов поскольку знание таких свойств позволяет проводить планирование будущих экспериментов и оценивать их результаты [1 -3].

Применение в динамической ЭПР-спектроскопии спиновых зондов семихинонного типа позволяет получать уникальную информацию о внутримолекулярных и межмолекулярных динамических процессах с участием семихинонных радикалов и различных протонных акцепторов. В качестве спинового зонда наибольшее распространение получил 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксил реакции с которым можно описать с помощью следующей схемы [5 -7]:



Различные спектральные формы радикала представляют собой частицы А, В, С и D с отличающимися магнитно-резонансными параметрами. Процесс $A \rightleftharpoons B$ отражает таутомерию в нейтральном радикале со скоростями R_1 и R_2 , $C \rightleftharpoons D$ является катионотропией в ионной паре с соответствующим анион-радикалом, со скоростями R_5 и R_6 , а процессы $A \rightleftharpoons C$ ($B \rightleftharpoons D$) представляют собой суммарный процесс двухканальной реакции межмолекулярного протонного переноса со скоростями R_3 и R_4 .

Для описания процессов с участием радикала с успехом используется модифицированное уравнение Блоха представляющее систему линейных уравнений, решение которой с помощью разработанной на алгоритмическом языке фортран программы, позволяет рассчитывать динамические спектры ЭПР радикала в различных внутри и межмолекулярных процессах. В качестве исходных данных в программах используются магнитно-резонансные характеристики радикальных

частиц и скорости соответствующих процессов. Выходные данные представляют собой набор теоретических спектров ЭПР радикалов и кинетические параметры реакции: константы скорости реакций и энергии активации, полученные с использованием статистической обработки [7-8].

На рисунке 1, приведены экспериментальные и теоретические спектры ЭПР системы 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил – тетрадециламин (ТДА) в растворе толуола, получение из которых кинетической информации ранее не представлялось возможным. В программе используется стандартный интерфейс, использующий четырехпрыжковую модель. Полученные с помощью программы кинетические и термодинамические параметры протонного переноса системы радикал I – ТДА – толуол представлены в таблице 1, здесь же представлены аналогичные параметры и для некоторых алифатических аминов додециламина (ДДА) и диоктиламина (ДОА) полученные аналогичным образом.

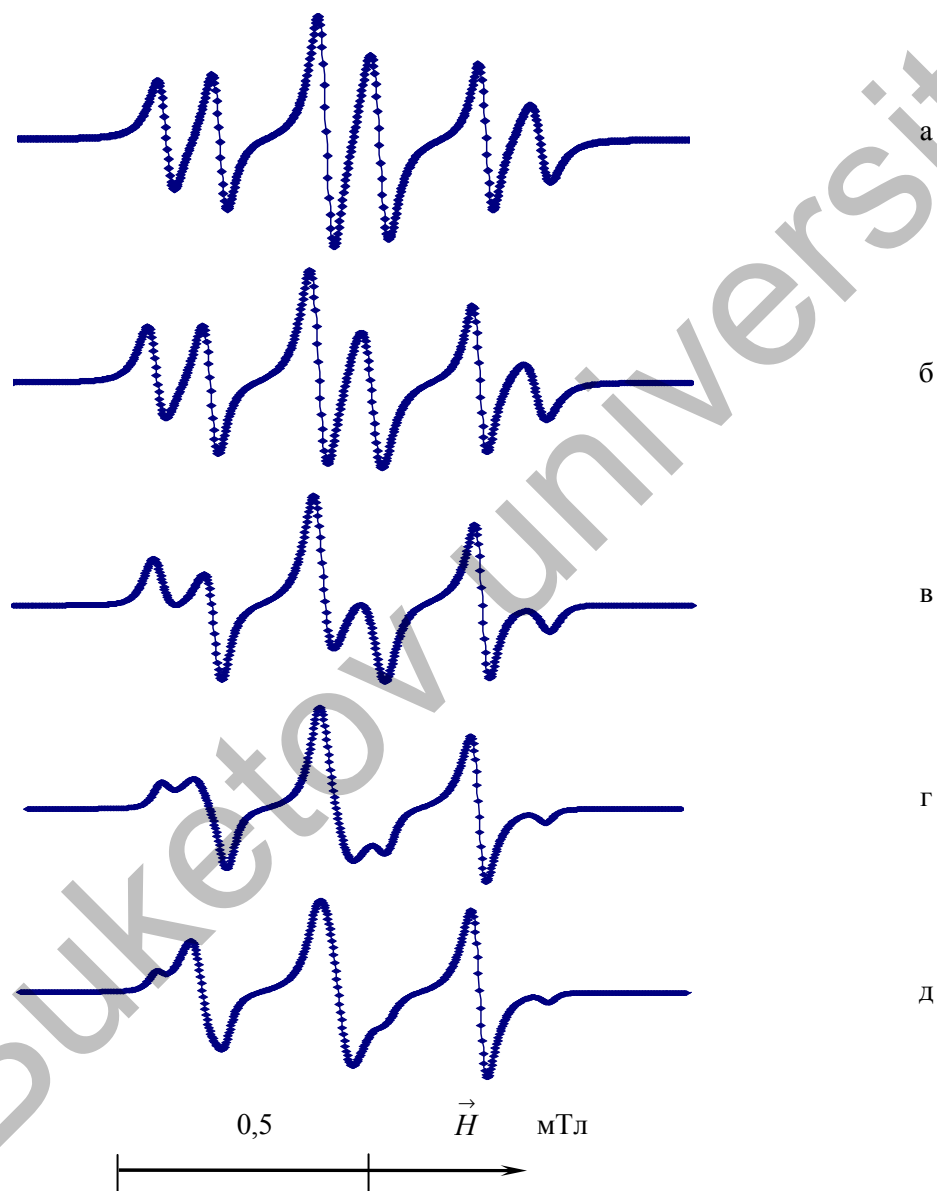


Рисунок 1– Спектры ЭПР системы 3,6–ди-трет.бутил-2-оксифеноксил – тетрадециламин, [ТДА] = 0,01 моль/л, при температурах, К: а) 256, б) 246, в) 236, г) 226, д) 206. Растворитель – толуол. --- – экспериментальный спектр, ◆◆ – теоретический спектр

Таблица 1 – Кинетические и термодинамические параметры протонного переноса от 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила к аминам

Амин	$K_p(293K)$ л/моль	$-\Delta H$ кДж/моль	$k_1(293K)$ л/моль·с	E_1 кДж/моль	$k_1(293K)$ с ⁻¹	E_{-1} кДж/моль
ТДА	$(2,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-2}$	$2,1 \pm 0,3$	$(1,5 \pm 0,8) \cdot 10^5$	$31,2 \pm 0,6$	$(6,2 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$30,2 \pm 0,7$
ДДА	$(1,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-1}$	$6,9 \pm 0,3$	$(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^5$	$27,5 \pm 0,7$	$(7,0 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$35,5 \pm 0,8$
ДОА	$27,7 \pm 1,3$	$9,1 \pm 0,9$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$35,9 \pm 0,5$	$(8,5 \pm 0,8) \cdot 10^7$	$45,1 \pm 0,9$

Как видно из приведенных в таблице 1 данных, кинетические параметры прямой реакции, полученные из теоретических ЭПР спектров, относятся к области «медленного» обмена, что не позволяет использовать в данном случае стандартную методику с использованием формул которая корректна только для случая «промежуточного» обмена.

Катионотропия в ионной паре семихинонного анион-радикала с аммониевыми катионами сопровождается характерными изменениями в спектре ЭПР анион-радикала I, а именно уширением центральной линии триплета.

Кинетические параметры катионотропии $S \rightleftharpoons S'$ полученные из смоделированных спектров I С с додециламмониевым катионом представлены в таблице 2 [6].

Таблица 2 – Кинетические параметры катионотропии в ионных парах 3,6-ди-трет.бутил-ортосемихинона с алкиламмониевыми катионами. Растворитель – толуол

Амин	$v_{обм}(213 K),$ с ⁻¹	$v_0,$ с ⁻¹	$E_a,$ кДж/моль
Додециламин	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(4,2 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$	$14,0 \pm 1,2$
Тетрадециламин	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^{10}$	$8,9 \pm 0,3$

Как видно из таблицы 2 представленная методика корректно отражает кинетические характеристики катионотропии в ионных парах семихинонного радикала и может быть с успехом заменить существующую методику расчета.

Литература:

1. Sharad Maheshwari, Yawei Li, Naveen Agrawal, Michael J. Janik Density functional theory models for electrocatalytic reactions *Advances in Catalysis*, V. 63, 2018, P. 117-167.
2. Rafik Karaman From Conventional Prodrugs to Prodrugs Designed by Molecular Orbital Methods *Frontiers in Computational Chemistry* V. 2: Computer Applications for Drug Design and Biomolecular Systems 2015, P. 187-249.
3. Lee, Jae-Seung; Regatte, Ravinder R.; Jerschow, Alexej Bloch equations for proton exchange reactions in an aqueous solution, *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, 2017, P.1-13.
4. A.S. Masalimov. EPR-spectroscopy of the fast proton exchange reactions in solutions / A.S. Masalimov, A.F. Kurmanova, A.U. Ospanov, A.A. Tur, S.N. Nikolskiy // *Bulletin of the Karaganda university. – Chemistry series.* - 2014. Vol. 1, No. 73. – P. 30-35.
5. A.S. Masalimov. Protolytic Reactions of 3,6-DI-tert-Butyl-2-Hydroxyphenoxy with Nitrogen Bases / A.S. Masalimov, A.A. Tur, S.N. Nikolskiy // *Theoretical and Experimental Chemistry.* – 2016. Vol. 52. Issue. 1. – P. 57-65. DOI: 10.1007/s11237-016-9451-0
6. A.S. Masalimov. Quantum-chemical investigations of the dual protolytic activity of several semiquinone radicals / A.S. Masalimov, A.A. Tur, A.E. Tuktybayeva, S.N. Nikolskiy // *Bulletin of the Karaganda university. – Chemistry series.* – 2015. Vol. 1, No. 77. – P. 51-56.
7. S.N. Nikolskiy. Investigation of intermolecular proton exchange 3,6-di-tert-butyl-2-oxyphenoxy with phenol by ESR spectroscopy method / S.N. Nikolskiy, A.A. Tur, A.A. Yelchibekova, K.Zh. Kutzhanova // *Bulletin of the Karaganda university. – Chemistry series.* – 2015. Vol. 1, No. 77. – P. 47-50.
8. Никольский С.Н. Симуляция спектров ЭПР 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил в реакции межмолекулярного протонного обмена / С.Н. Никольский // *Вестник ЕНУ.* - 2007. - №6 (60). – С.160-167.