Карагандинский национальный исследовательский университет имени академика Е.А. Букетова

УДК 541.515

На правах рукописи

АБИЛКАНОВА ФАРИДА ЖУМАГЕЛЬДЫЕВНА

ЭПР спектроскопическое и квантово-химическое исследование кинетики быстрых протолитических реакций в неводных растворах кислот и оснований

6D060600 – Химия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
доктор химических наук,
профессор
С.Н. Никольский

доктор химических наук,
профессор
Р.Р. Рахимов
(Университет Норфолск, США)

Республика Казахстан
Караганда, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ..... 3
ВВЕДЕНИЕ..... 4
1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ..... 9
1.1 Метод динамической ЭПР спектроскопии..... 9
1.2 Кинетические и физические аспекты протолитических процессов в рамках модели Белла-Лимбаха..... 14
1.3 Квантово-химические основы протолитических реакций..... 20
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ..... 31
2.1 Методика проведения ЭПР-спектроскопических измерений..... 31
2.2 Механизмы внутримолекулярного переноса протона в семихинонных радикалах..... 33
2.3 Закономерности альтернирования ширин компонент линий сверхтонкой структуры в ЭПР-спектрах..... 38
2.4 Математическое описание динамических ЭПР-спектров спиновых зондов на основе семихинонных радикалов..... 43
2.5 Использованные объекты..... 49
3 ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ДАННЫХ ЭПР И ОБСУЖДЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕНОСА ПРОТОНОВ..... 51
3.1 Спиновый зонд семихинонного типа и протолитическая способность некоторых аминов..... 51
3.2 ЭПР спектроскопические исследования дикарбоновых кислот..... 54
3.3 Кинетические параметры межмолекулярного протонного обмена в рамках модели Белла–Лимбаха..... 62
3.4 Квантово-химические исследования дикарбоновых кислот в растворе толуола..... 65
3.5 Квантово-химические исследования дикарбоновых кислот в газовой фазе..... 78
3.6 ЭПР-спектроскопические исследования некоторых аминокислот.... 83
3.7 Квантово-химические расчеты протолитической способности некоторых замещенных бензойных кислот..... 88
ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... 98
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ..... 101

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АО	- атомная орбиталь
ВЗМО	- высшая занятая молекулярная орбиталь
ИКВС	- ионный комплекс за счет водородной связи
КВС	- комплекс за счет водородной связи
КИЭ	- кинетический изотопный эффект
МО	- молекулярная орбиталь
МКВС	- молекулярный комплекс за счет водородной связи
МПО	- межмолекулярная реакция протонного обмена
мТл	- милиТесла, 1 мТл = 10 эрстед
НЗМО	- низшая занятая молекулярная орбиталь
ПИ	- потенциал ионизации
ППЭ	- поверхность потенциальной энергии
СТВ	- сверхтонкое взаимодействие
СТС	- сверхтонкая структура
СП	- сродство к протону
СЭ	- сродство к электрону
ТГФ	- тетрагидрофуран
ТЭА	- триэтиламин
ЦКВС	- циклический комплекс за счет водородной связи
ЭПР	- электронный парамагнитный резонанс
ЯМР	- ядерный магнитный резонанс
ab-initio	- неэмпирические расчеты квантово-химические расчеты
CASSCF	- метод самосогласованного поля в полном активном пространстве
CHBC	- циклический водородносвязанный комплекс
CPCM	- модель проводника-поляризуемой континуальной среды
GAUSSIAN	- квантово-химический пакет программ
HAT	- перенос атома водорода
LHBC	- линейный водородносвязанный комплекс
PCET	- протон связанный электронный перенос
PCM	- модель поляризуемой континуальной среды
RHF	- ограниченный метод Хартри-Фока
TEMPO	- 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил
UHF	- неограниченный метод Хартри-Фока
I	- 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил
II	- 4,6-ди-*трет*-бутил-3-хлор-2-оксифеноксил
III	- 4-трифенилметил-6-*трет*-бутил-3-хлор -2- оксифеноксил

ВВЕДЕНИЕ

Перенос протона – не просто один из шагов. Часто именно он тормозит или разгоняет всю реакцию. Есть системы, где при 298 К скорость достигает 10^{-9} – 10^{-10} $с^{-1}$. Расчеты не всегда совпадают с экспериментом, мешают ионные пары, локальные неоднородности. Быстрый перенос – не всегда прямой прыжок, иногда протон проходит через короткоживущий комплекс (10^{-12} – 10^{-11} $с^{-1}$), и именно он меняет ход реакции. Поэтому, современная химическая наука уделяет особое внимание изучению протолитических процессов. Кинетика и механизм переноса протонов определяют направление и скорость многих реакций в химии. Изучение таких процессов в неводной среде является сложнее. Вода хотя бы дает стабильную опору, диэлектрическая проницаемость около 80 при 25ºС, предсказуемая сольватация. А в неводной среде протон хуже стабилизирован и протонные переходы зависят от различий в диэлектрических свойствах, сольватационной способности и характера донорно-акцепторных взаимодействий.

Изучение кинетики переноса протонов между донором и акцептором является фундаментальной задачей физической химии. Изуение таких процессов требует применения специальных экспериментальных и теоретических методов.

Экспериментальное определение констант скорости наносекундных процессов, связанных с быстрыми переносами и переходами протонов в жидкой фазе, стало возможным благодаря развитию методов динамической радиоспектроскопии [1-4].

Метод ЭПР обладает уникальной чувствительностью к динамическим процессам в субмикросекундном временном соотношении: уширение и форма линии спектров ЭПР дает прямую информацию о скорости химического обмена. Это позволяет определять константы скорости при различных температурах и концентрациях.

Использование стабильных радикалов в качестве спиновых зондов позволяет исследовать перенос и обмен протнов. Отличительной особенностью метода ЭПР-спектроскопии является высокая селективность к регистрации сигнала. Поглощение электромагнитной энергии в магнитном поле обусловлено только наличием стабильных радикалов, которые действуют как спиновые зонды парамагнитных центров [5-8]. Это обеспечивает высокую чувствительность метода к изменению магнитных параметров и, исходя из этого, показывает чувствительность метода к динамике протолитических процессов. ЯМР-спектроскопия не имеет такого временного диапазона как метод ЭПР-спектроскопии. То есть ЭПР позволяет определять более короткие временные интервалы протонного обмена, а чувствительность в три порядка выше чем у ЯМР [9, 10].

Нитроксильные радикалы часто используются в качестве спиновых зондов. В воде они ведут себя предсказуемо, то есть сигнал стабильный, линий ЭПР читаются без лишнего шума. Эти соединения успешно используются при изучении от простых органических молекул до биологических систем [11, 12].

ЭПР позволяет определять константы скорости реакций для быстрых процессов в диапазоне до 10^{-8} – 10^{-9} $с^{-1}$, где другие методы начинают терять разрешение. Важную роль имеет место одноэлектронного переноса в кислотно-основных протолитических системах. Этот перенос происходит во время образования промежуточных продуктов реакции на начальной стадии образования молекулярного комплекса реагентов с водородными связями [13, 14]. Но до сих пор нет ясности, что запускает процесс первым – перенос протона или движение электрона.

Д. Вертца и Д. Болтон в своей монографии подчеркивали, что метод ЭПР дает прямое представление о квантовой природе материи. Они позволяют четко понимать электронную структуру парамагнитных частиц и их магнитное взаимодействие. Применение современных квантово-химических методов значительно расширяет возможности анализа спектров свободнорадикальных систем ЭПР [15].

Спектроскопия ЭПР в сочетании с методами квантово-химического моделирования предоставляет большие возможности для анализа структуры, динамики и реакционной способности, и механизма протонно-донорных и протонно-акцепторных систем в неводных растворителях. Теория функционала плотности – один из современных методов, который позволяет на основе метода моделей непрерывного континуума сольватации, учитывающего влияние растворителя, правильно описывать энергетические профили процесов переноса протона, оценивать высоту энергетического барьера и определять геометрию переходных и промежуточных состояний при переносе протонов в растворе. Совместное применение этих методов позволяет изучить влияние природы растворителя, кислот и оснований на скорость и механизм протолитических реакций, а также выявить общие закономерности переноса протонов [16, 17].

Актуальность темы исследования. Одной из основных областей физической химии является изучение протолитических реакций. Он имеет решающее значение для понимания природы кислотно-основных взаимодействий, происходящих в различных неводных средах, и механизмы переноса протонов и обмена в неводных средах еще недостаточно изучены. Их особенности зависят от действия эффектов сольватации, диэлектрической проницаемости среды, способности растворителя образовывать водородные связи и молекулярный и ионный комплексы. В неводной среде протолитические реакции часто проходят через короткоживущие промежуточные состояния, которые трудно исследовать с помощью традиционных методов. А современные экспериментальные и теоретические методы, тое сть методы динамической ЭПР-спектроскопии и теории функционала плотности (DFT) предоставляют уникальные возможности для глубокого изучения механизмов переноса протонов и эффектов квантового туннелирования в протолитических реакциях, которые включают стабильные радикалы в безводных системах.

Также в настоящее время одним из актуальных направлений физико-химического анализа является использование модели Белла-Лимбаха для анализа кинетических данных переноса протонов. Этот метод позволяет глубже понять механизмы протолитических реакции, то есть определить долю эффектов

квантового туннелирования в процессах переноса протонов, которые наблюдаются при низких температурах.

Цель работы. Целью диссертационной работы является прогнозирование механизмов быстрых межмолекулярных кислотно-основных реакций в органических растворителях, с использованием методов ЭПР-спектроскопии и квантово-химического моделирования.

Задачи работы:

- разработать общий механизм двухканального протонного переноса и обмена с участием семихинонных радикалов;
- модернизировать программу моделирования динамических спектров ЭПР для расчёта кинетики протолитических реакций кислот и оснований с 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксилом;
- провести анализ кинетических данных для оценки квантовых эффектов туннелирования;
- выполнить квантово-химическое моделирование механизма и оценку реакционой способности органических систем и их комплексов.

Объекты исследования. 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксильный радикал, различные органические кислоты и основания, и различные органические растворители.

Методы исследования. Лаборатория спектроскопии Карагандинского национального исследовательского университета имени академика Е.А. Букетова оснащена ЭПР-спектрометром РЭ-1306 с устройством оцифровки спектров и регулирования температуры, работающим на жидком азоте. Он обеспечивает терморегуляцию образцов в диапазоне от -196°C до +250°C.

Также лаборатория оснащена пакетом лицензионных прикладных квантово-химических программ под названием Gaussian-16 (США) и персональными компьютерами, необходимыми для проведения теоретических неэмпирических расчетов электронной структуры и реакционной способности компонентов протолитических реакции, полученных экспериментальным ЭПР спектроскопическим методом [18, 19]. Для расчетов динамических спектров ЭПР исследуемых систем используется разработанное в лаборатории специальное программное обеспечение, созданное на алгоритмическом языке Фортран в программной среде PGI Visual Fortran [20, 21]. Также были проведены квантово-химические расчеты с применением программы Firefly версии 8.2.0 [22].

Научная новизна. Работа дает новые результаты, которые имеют решающее значение для понимания теории переноса протонов в неводной среде, а также для методологии использования ЭПР-спектроскопии и квантово-химического моделирования в исследованиях процессов протонирования:

- проведены аналитические исследования с целью анализа механизмов и кинетики реакционной способности стабильных семихинонных радикалов по двухканальному механизму протонирования;
- экспериментально и теоретический доказан механизм быстрого переноса и обмена протонов между стабильным семихинонным радикалом 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксилом и различными органическими кислотами, включая

дикарбоновые и замещенные бензойные кислоты, а также рядом оснований с использованием ЭПР спектроскопии и квантово-химических методов;

- разработана специальная программа на Фортране для моделирования динамических ЭПР-спектров и расчета кинетических параметров реакций межмолекулярного переноса протонов и таутомерных переходов в радикальных системах;

- впервые были проведены расчеты в рамках модели Белла-Лимбаха для определения доли эффектов квантового туннелирования в процессах переноса протонов;

- с применением программы Firefly-8.2.0 для системы радикал I – щавелевая кислота построены электронно-адиабатические кривые потенциальной энергии. Выполнен методом MCSCF в полностью активном пространстве и дополнен расчетами корреляции энергии методом XMCQDPT;

- профиль потенциальной энергии реакции при двойном переносе протонов в системах 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил – дикарбоновые кислоты рассчитывали с использованием метода DFT (B3LYP/6-31+G(d,p));

- квантово-химические расчеты с использованием метода B3LYP показали, что энергия межмолекулярных водородных связей зависит от структуры двухосновных карбоновых кислот. Увеличение количества метиленовых групп увеличивает энергию димеризации, в то время как многие связи и заместители вызывают обратный эффект. Энергетический разрыв между граничными молекулярными орбиталями увеличивается по мере удлинения углеродного скелета и уменьшается в ненасыщенных и замещенных соединениях;

- при исследовании комплексообразования семихинонного радикала с двухосновными алифатическими кислотами выявлено ослабление водородных связей в гомологическом ряду, связанное со структурой кислот. Например, было обнаружено, что повышение поляризационной способности растворителя в малеиновой кислоте приводит к увеличению параметров активации, что означает, что он указывает на усиление водородной связи в комплексе;

- впервые в системе 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил - замещенные бензойные кислоты применен метод теории функционала плотности с комплексным использованием подходов TS, QST3, IRC и моделей растворителей PCM и CPCM. Это позволило точно описать влияние пути реакции и среды на процесс переноса протонов;

- в системе радикал I - o-NBA в ходе анализа зарядов, дипольного момента, электростатистического потенциала и плотности спина был подтвержден механизм переноса атома водорода (HAT). Полученные результаты свидетельствуют об эффективности DFT-моделирования при изучении динамики протонного обмена.

Практическая значимость работы. Научно-практическая эффективность исследования заключается в возможности использования подробно изученного семихинонного радикала, разработанного с применением специализированного программного обеспечения на языке Фортран в качестве спиновых зондов в аналитической, физической и органической химии. 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксильный радикал используется для количественного измерения

константы скорости протонирования различных кислот и оснований. Квантово-химические данные о механизме переноса протонов в неводной среде расширяют фундаментальные представления о реакциях протонирования и вносят существенный вклад в разработку общие теории кислотно-основных взаимодействий в жидкой фазе.

Полученные результаты могут быть использованы в разработке новых подходов к изучению биологической активности веществ, моделировании природных процессов, методологии создания датчиков и вспомогательных материалов, чувствительных к изменениям среды протонирования, и могут быть использованы в прогнозировании кислотно-основных свойств в неводной среде.

Основные положения:

1. Подтверждена двойственная протолитическая природа стабильного семихинонного радикала 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила, обусловленная сверхбыстрыми процессами гомолитического переноса атома водорода, что определяет его способность участвовать как в кислотных, так и в основных протолитических взаимодействиях.

2. Разработан теоретико-кинетический подход к анализу времязависимых ЭПР-сигналов радикальных спиновых зондов, основанный на модифицированном уравнении Блоха и реализованный в виде вычислительной программы на языке Фортран, позволяющий количественно описывать кинетику быстрых протолитических процессов в неводных средах.

3. Показано участие квантового туннелирования протона в быстрых протолитических реакциях дикарбоновых кислот в толуоле, при анализе экспериментальных данных в рамках модели Белла-Лимбаха

4. Выявлено, что квантово-химические исследования систем радикал I – кислота с использованием методов DFT и многоконфигурационной корреляции (MCSCF/CAS, XMCQDPT) позволили определить стадии протонного переноса и установить, что в системах 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил – кислота преимущественно реализуется механизм переноса атома водорода (HAT).

Апробация работы. Основные положения данной диссертационной работы были представлены в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Web of Science, Scopus (1 статья в журнале «ChemPhysChem», Weinheim (Germany), 2025, с импакт-фактором равным 2,2) и в рецензируемых журналах, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Республики Казахстан (4 статьи в журнале Eurasian Journal of Chemistry, входящего в базы данных Web of Science, Scopus и в 1-й список). Также по результатам выполнения задач диссертационной работы были опубликованы 3 тезиса на международных конференциях ближнего и дальнего зарубежья.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 113 страницах машинописного текста и включает стандартные разделы: введение, три раздела, в том числе 20 таблиц, 39 рисунков, заключение, список использованной литературы, состоящий из 167 наименований отечественных и зарубежных авторов.

1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

1.1 Метод динамической ЭПР спектроскопии

Высокочувствительным методом исследования процессов быстрого протонного обмена и переноса является метод спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Этот метод используется в сочетании с парамагнитными зондами семихинонного типа. А именно феноксильные радикалы 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил (I), 4,6-ди-*трет*-бутил-3-хлор-2-оксифеноксил (II) и 4-трифенилметил-6-*трет*-бутил-3-хлор-2-оксифеноксил (III) являются наиболее эффективными для этой цели. Благодаря своей кинетической стабильности и четко определенным магнитным параметрам эти радикалы служат молекулярными сенсорами, позволяющими количественно характеризовать протолитическую активность OH- и NH-кислот в неводных растворителях [23, 24]. Отличительной особенностью этих спиновых зондов является относительная простота их спектров ЭПР в сочетании с выраженной чувствительностью ключевых спектральных параметров - таких как константы сверхтонкого взаимодействия и g-факторы - к физико-химическим свойствам растворителя и его изменениям. В результате даже при малейшем изменении полярности среды способность к образованию водородных связей или кислотно щелочных взаимодействий выражается измеримыми спектральными преобразованиями.

Динамическая ЭПР спектроскопия дает дополнительную информацию о скорости быстрых протолитических реакции. Изучение уширения спектральных линий, коалесценции и изменений сверхтонкой структуры вызванных обменом позволяет получать константы скорости реакции. Также с ее помощью можно определить параметры активации переноса протона. Это возможно во временном масштабе который доступен для ЭПР-методов. Таким образом, сочетание стационарных и динамических подходов ЭПР предлагает мощный инструмент для выяснения как механистических, так и кинетических аспектов протонного обмена в неводных средах.

Кислотно-основные взаимодействия являются наиболее распространёнными явлениями в природе. Они широко используются в научных и практических работах. Теоретические представления о кислотах и основаниях часто имеют первостепенное значение при формировании всех концептуальных систем химии и оказывают многогранное влияние на развитие многих теоретических понятий во всех фундаментальных химических дисциплинах. До сих пор много исследований было посвящено кислотно-основным взаимодействиям. Но как видно из обзора литературы, многие исследования протолитических реакций проводились в водной среде. И имеются данные о таких исследованиях в неводных средах [25-29].

В более ранних исследованиях метод спектроскопии электронного парамагнитного резонанса использовался для изучения процессов протонного обмена, которые происходили между стабильным семихинонным радикалом,

которые действует как спиновый зонд и рядом органических кислот в безводной среде. Эти исследования подтвердили применимость метода для анализа протолитических взаимодействий в условиях, когда традиционные кинетические методы имеют ограничения [30, 31].

Стабильный семихинонный радикал 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил был использован в качестве зонда кислотного типа для исследования протолитической способности различных кислот и оснований, таких как карбоновые кислоты, спирты, вторичные и третичные амины, алкалоиды, азотсодержащие гетероциклы и др. в органических растворителях [23, p. 57-64; 30, p. 30-34; 31, p. 47-49; 32]. Аминокислоты играют ключевую роль во многих биохимических процессах. Это подтверждается большим количеством научных публикаций, посвящённых изучению их физико-химических свойств [33-35].

В Карагандинском национальном исследовательском университете имени академика Е.А. Букетова, в лаборатории спектроскопии проводились систематические исследования протолитического поведения аминов различной структуры с использованием спектроскопии электронного парамагнитного резонанса в сочетании со спиновым зондом семихинонного типа (I). Устойчивый интерес к этому классу соединений обусловлен их широким распространением и функциональной новаторством: наличием одной или нескольких аминогрупп в молекулах, которые определяют их основную классическую способность и ключевую роль в различных пищевых и биологических процессах [24, с. 24-31]. В рамках этих исследований особое внимание было уделено алифатическим диаминам и длинноцепочечным первичным аминам, включая 2,3-диаминобутан (ДАБ, $C_4H_8(NH_2)_2$) и тетрадециламин (ТДА, $C_{14}H_{29}NH_2$). Хорошо известно, что алифатические амины характеризуются выраженной основностью и повышенными значениями pK_a, что предопределяет их значительную протолитическую активность и высокую реактивность во взаимодействиях кислота-основание [36].

Вычислительный анализ динамических явлений реализуется с использованием современных численных подходов, направленных на воспроизведение и количественную интерпретацию экспериментальных спектров ЭПР свободнорадикальных кислотно-основных систем в жидкой среде. В процессе моделирования учитываются изменения спектральных характеристик, зависящих от времени. Такие изменения вызваны внутримолекулярными и межмолекулярными химическими процессами. В результате появляется возможность всесторонне описать кинетику происходящих в системе преобразований и глубже объяснить их механизмы. Метод компьютерной симуляции позволяет определить константы скоростей быстропротекающих таутомерных и протолитических процессов в различных растворителях, а также проанализировать динамические спектральные эффекты, наблюдаемые в эксперименте.

Четырёх прыжковая модель и модифицированное уравнение Блоха лежат в основе разработанной программы. Эта программа используется для моделирования спектра ЭПР радикала и сравнения их с экспериментальными данными. Спектры ЭПР рассчитываются с использованием констант

сверхтонкого взаимодействия, населённостей уровней, констант скорости и ширины линий для всех электронных конфигураций радикалов. Полученные кинетические данные подвергаются статистической обработке методом наименьших квадратов [37].

В последнее время интерес к изучению комплексов и реакций с участием водорода значительно вырос. Об этом свидетельствует многочисленные научные публикации [38-45]. Изучение динамики таких процессов различными физическими методами ограничено это связано с объектами изучения соответствующего метода и временным диапазоном используемого метода. Наиболее широко используемым методом для этих целей является динамическая ЯМР-спектроскопия, позволяющая изучать процессы во временном интервале ~ 10 -10^5 c^{-1} [26, p. 4373; 46, 47]. Динамическая ЭПР-спектроскопия позволяет существенно расширить временной диапазон от ~ 10^6 -10^9 c^{-1}.

Одна из проблем при получении экспериментальных кинетических данных - это выбор подходящей модельной системы. В такой системе должны происходить внутри молекулярные и межмолекулярные процессы переноса водорода. Эти процессы можно контролировать с помощью динамической ЭПР спектроскопии. Одной из таких систем являются стабильные семихинонные радикалы, которые можно использовать в качестве спиновых зондов кислотного типа [48, 49]. Использование нитроксильных радикалов в качестве спиновых зондов, несмотря на их хорошую растворимость в любой среде, ограничено их меньшей чувствительностью к кислотно-основным свойствам среды [50, 51]. Ранее были получены кинетические параметры межмолекулярного переноса протона от 4-трифенилметил-6-трет-бутил-3-хлор-2-оксифеноксила к различным нитроксильным радикалам, таким как 2,2,3,5,5-пентаметил-3-имидазолин-N-оксил. Соответствующие характеристики процесса были получены из спектральных изменений семихинонного радикала [52]. «Чувствительная» гидроксильная группа в радикалах позволяет изучать кислотно-основные системы в неводных средах. Семихинонные радикалы могут участвовать в реакциях переноса протона с органическими основаниями и реакциях протонного обмена с NH- и OH-кислотами. Использование семихинонных радикалов позволяет оценить кинетическую основность ряда органических оснований и протолитическую способность некоторых NH- и OH-кислот [23, p. 57-64; 53-55]. Основным недостатком оксифеноксильных радикалов является то, что они не растворимы в воде.

Полученные ранее данные ЭПР-спектроскопии свидетельствуют о способности карбоновых кислот образовывать димерные ассоциаты в неполярных растворителях. Авторы работ [34, p. 58-62; 53, p. 35-40; 56] показали, что протонный обмен между семихинонным радикалом и муравьиной кислотой в толуоле происходит преимущественно с димерной формой кислоты. Дикарбоновые кислоты, содержащие две карбоксильные группы, представляют больший интерес по сравнению с монозамещенными аналогами, поскольку обладают более выраженными электроноакцепторными свойствами [57]. Анализ констант скорости протонного обмена между молекулами с ортозамещенным семихинонным радикалом в диоксане показал простую закономерность. Когда у

кислот увеличивается число степеней свободы, их реакционная способность возрастает. То есть более гибкие молекулы кислот реагируют быстрее. Кроме того, предполагается, что межмолекулярному протонному обмену способствует образование сложного переходного интермедиата реакции за счет координации обеих карбонильных групп. Помимо этого, наличие разных функциональных групп влияет на координацию четырехцентрового циклического комплекса из-за стерических затруднений при приближении к реакционным центрам [34, p. 58-62; 53, p. 35-40; 56, p. 64-69; 57, p. 4-9]. Современные физические методы позволяют определять константу скорости и энергию активации реакций, но не подходят для обнаружения промежуточных частиц. Особенно трудно зафиксировать частицы входящие в состав комплексов с водородными связями. Сама структура переходного состояния остается неизученной, поскольку время жизни таких комплексов значительно меньше характеристических частот физических методов.

Реакции с переносом протона широко распространены в живой и неживой природе [43, p. 560-575; 58-60]. Они вызывают неослабевающий интерес исследователей как к реакциям переноса протона, так и к реакциям протонного обмена [61-63].

Скорость таких процессов может варьироваться в широком диапазоне и изучаться различными методами, например, ЯМР-спектроскопией для диамагнитных и ЭПР-спектроскопией для парамагнитных систем [64-66].

Влияние различных сред на поведение семихинонного радикала 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила было исследовано в [24, с. 22]. Результаты данного исследования представлены в таблице 1. Ряд в таблице включает соединения, способные участвовать в расщеплении протонов или протонном обмене в присутствии гидроксильной группы. Эти вещества включают различные амины и кислоты, содержащие десять групп. Кроме того, гексан и толуол в нем являются слабо реагирующими или почти инертными средами, остальные действуют как сильные растворяющие среды. К ним относятся сложные эфиры, фосфаты, гексаметапол. В таблице 1 приведены данные, полученные ранее с помощью динамической ЭПР-спектроскопии. Эти данные описывают частоту внутримолекулярного транспорта атома водорода в радикале. Измерения проводились в присутствии различных органических растворителей, и выбранные растворители существенно различаются по физико-химическим свойствам.

В таблице 1 видно, что у полярных растворителей (нитрометан, нитробензол, хлорбензол) поведение похоже с неполярными инертными растворителями (гексан, бензол и толуол). В этих средах ни частота внутримолекулярной миграции водорода в радикале I (ν), ни энергия активации (Ea) превращения таутомеров существенно не изменяются. Это наблюдение предполагает, что перенос водорода в семихинонном радикале 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксиле происходит по гомолитическому механизму, а не сильно зависит от полярности растворителя.

Таблица 1 - Кинетические параметры водородотропии в замещенном оксифеноксиле I в среде органических растворителей

Растворитель	$\nu \cdot 10^{-9}$ с$^{-1}$	$\nu_0 \cdot 10^{-12}$ с$^{-1}$	$E_a \pm 0,5$ ккал·моль$^{-1}$
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
Тетрагидрофуран	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
Нитрометан	2,4	0,3	2,9
Толуол	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
Дибутилфосфонат	0,36	91,2	7,2
Трибутилфосфат	0,29	83,0	5,9
Тетрабутилметилен-фосфонат	0,05	13500,0	11,2
Гексаметапол	0,08	680,0	9,5

Соединения, такие как спирты, эфиры, фосфаты и другие вещества, перечисленные в таблице 1, могут взаимодействовать с радикалом I посредством межмолекулярных водородных связей, образуя так называемые комплексы за счет водородной связи (КВС). Эти взаимодействия в разной степени замедляют перенос водорода. Самый сильный тормозящий эффект наблюдается у производных фосфорной кислоты и гексаметапола. Они образуют очень стабильный комплекс за счет водородной связи и увеличивают энергию активации реакций. Из-за этого внутримолекулярные таутомерные переходы происходят медленнее.

Вазелиновое масло состоящее из длинных цепей алканов при наличии ван-дер-ваальсовых взаимодействии не разрушает пятичленный мостик. Этот мостик сохраняется в 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила. Благодаря этому перенос атома водорода происходит на наносекундном уровне. Следовательно, скорость радикального переноса водорода в вазелиновом масле практически идентична скорости в растворах I в гексане и толуоле [67].

Многие другие исследователи провели экспериментальные и теоретические исследования реакций PCET и HAT. В одном из таких исследований, посвящённом переносу атома водорода в системе синих ароксилов, авторы использовали ЭПР-спектроскопию для изучения медленного обмена между ароксилом и фенолом [68].

Представлено экспериментальное и теоретическое исследование динамики переноса атома водорода в водородно-связанном замещенном фенол/феноксильном комплексе синего ароксила (2,4,6-три-трет-бутилфеноксил). В органических растворителях обменные процессы нестабильны: при изменении температуры линии ЭПР заметно уширяются, и по этому эффекту отслеживают динамику системы в диапазоне примерно 250-330 K. Из температурных зависимостей и нелинейных аррениусовских графиков часто выпадают отклонения, которые связывают с вкладом квантового туннелирования и согласованным движением тяжёлых атомов вместе с переносом протона.

Для фенольных и феноксильных систем рассматривают разные конформации и рассчитывают пути реакции методом DFT (B3LYP/6-31+G(d,p)). Сравнение энергетических профилей показывает, что барьер переноса может заметно снижаться, но результат сильно зависит от выбранной геометрии комплекса и условий среды.

Экспериментальные данные ЭПР подтверждают, что перенос водорода в таких системах часто идёт согласованно, с участием всей молекулярной структуры, а не только протона. Это остаётся предметом обсуждения, поскольку не всегда ясно, насколько велика роль ядерных движений тяжёлых атомов.

Динамическая ЭПР-спектроскопия позволяет наблюдать промежуточные водородносвязанные комплексы в медленном режиме обмена, тогда как ЯМР и ИК-методы в основном фиксируют начальные и конечные состояния. При этом сам механизм протонного переноса остаётся не до конца изученным. Он сильно зависит от локальной структуры среды, плотности водородных связей и даже слабых флуктуаций растворителя. Добавляется квантовое туннелирование, которое особенно заметно при низких температурах и в симметричных конфигурациях. В этой ситуации для интерпретации используют модель Белла–Лимбаха: она позволяет связать скорость реакции с геометрией водородной связи, её симметрией и степенью сольватации. Но и она не закрывает все вопросы - скорее задаёт рамку, в которой сложные радикальные системы можно описывать без чрезмерных упрощений.

1.2 Кинетические и физические аспекты протолитических процессов в рамках модели Белла-Лимбаха

В ряде систем при температурах около 250–330 K наблюдают такие скорости, которые плохо укладываются в классическое описание, особенно если водородные связи короткие и жёсткие. В таких случаях и появляется модель Белла–Лимбаха -не как универсальное объяснение, а как рабочая схема, чтобы хоть как-то связать эксперимент с энергией барьера и геометрией системы.

Реакцию представляют как движение протона между двумя минимумами потенциальной поверхности -донором и акцептором. Но это не симметричная картинка «туда-сюда». Обычно ямы разные по глубине, и уже одно это сильно влияет на направление и скорость переноса. Расстояние между центрами водородной связи тоже критично: при уменьшении до ~2.5–2.7 Å поведение системы резко меняется, и это видно даже по кинетическим данным.

Дальше начинается то, что в классической химии часто упрощают. Протон не всегда идёт «в лоб» через барьер. При низких температурах и в жёстко связанных системах включаются квантовые эффекты -туннелирование и вклад нулевых колебательных уровней. Формально барьер есть, но эксперимент показывает ускорение процесса, и это как раз объясняют туннельным переходом. Этот момент до сих пор вызывает споры, потому что не всегда ясно, где заканчивается классическая картина и начинается квантовая.

Отдельная часть модели -изотопный эффект. Замена H на D часто даёт заметное замедление реакции, и это используют как тест механизма. На практике это проверяют через ЭПР, ИК и ЯМР-спектроскопию, иногда с расхождением до 2–3 раз по скорости. По этим данным судят не только о кинетике, но и о том, насколько протон локализован в водородной связи и насколько симметрична его среда.

В итоге модель Белла–Лимбаха остаётся не «окончательным объяснением», а скорее удобной рамкой. Она позволяет одновременно учитывать геометрию, барьеры и квантовые поправки, что важно для систем с сильными водородными связями. Но в сложных средах -растворы, биомолекулы, твёрдые фазы -её предсказания всё равно требуют осторожной интерпретации, и это место до сих пор остаётся предметом обсуждения.

В работах [69-72] авторы подробно рассматривают характерные особенности температурных зависимостей в реакциях переноса протия (H) и дейтерия (D), анализируя общие формы кривых Аррениуса. Для интерпретации наблюдаемых кинетических данных они применяют модель туннелирования Белла–Лимбаха, позволяющую адекватно описывать как классические, так и квантовые механизмы переноса протона с учётом изотопных эффектов. Подробное теоретическое обоснование и математическое описание данной модели приведены в работах [71, p. 1399-1414; 73], где рассматриваются основные параметры, влияющие на туннельную вероятность.

На приведенном рисунке 1 рассмотрены три типичных случая, включающих различные профили реакции, изображенные в виде чертежа. Соответствующие кривые Аррениуса переноса H и D и кинетические эффекты изотопов H/D изображены в центре и внизу. Исходный реактив или основное состояние обозначено как «R», а продукт - «P». Три ситуации различаются значением изотопно-независимой минимальной энергии E_m, необходимой для достижения предтуннельного состояния, которая возрастает от нуля до 8, а затем до 20 кДж/моль. Это состояние обозначено знаком «†». $E_d = E_d^H$ - это высота барьера в предтуннельном состоянии. Предполагается, что барьер представляет собой перевернутую параболу. Вершина барьера соответствует переходному состоянию, которое обычно обозначается двойным знаком «‡». Во всех ситуациях сумма $E_\mathrm{d} + E_\mathrm{m}$ поддерживалась постоянной и равной 32 кДж/моль. Разность энергий E_d^D - E_d^H также оставалась постоянной и составляла 5,6 кДж/моль. Это приводит к разному наклону кривых Аррениуса при высоких температурах. Эта разница может быть рассчитана с помощью теории Бигелейзена через расчет и анализ нормальных мод колебательных частот исходного состояния и переходного состояния. А возможное изменение энтропии

между R и † включается в предэкспоненциальный фактор A. Его логарифм определяет пересечение кривой Аррениуса с осью ординат. Авторы данной рабоы предполагают, что в пределах погрешности значения A одинаковы для переноса различных изотопов водорода.

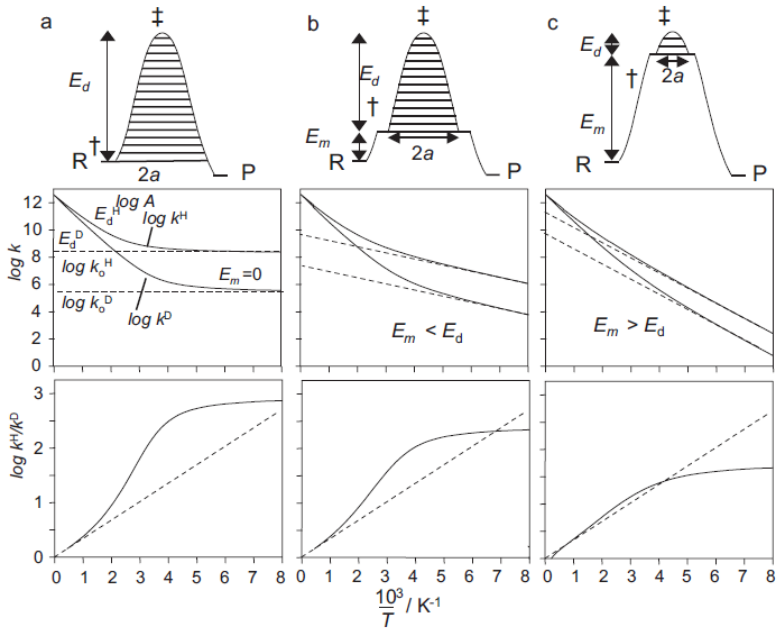


Рисунок 1 – Схематические профили реакций (вверху), кривые Аррениуса (в центре) и температурная зависимость кинетических эффектов изотопов H/D (внизу) при переносе водорода

Примечания:
1. Заштрихованные области на верхней панели обозначают туннельные области на верхней панели для значений E_m, которые являются пренебрежимо малыми (a), промежуточными по величине (b) и большими (c) по сравнению с E_d
2. Составлено по источнику [69, p. 587]

Для внутримолекулярных реакций, где энтропии активации малы, log (A/ c^{-1}) ≈ 12,6. Это значение использовано на рисунке 1. Барьер ширина барьера 2a была установлена на 0,5A˚ на рисунке 1a, и соответственно уменьшена в других ситуациях, сохраняя кривизну барьера постоянной. Поскольку барьер для D немного больше, чем для H, можно аналогичным образом увеличить ширину барьера для реакции D, но в данном случае эта поправка была опущена. Наконец массы туннелирования H и D были установлены как $m^H = 1 + \Delta m$ и $m^D = 2 + \Delta m$. Δm- это дополнительный член, возникающий из-за движения тяжелых атомов во время процесса туннелирования. Ненулевое значение D_m уменьшает кинетические изотопные эффекты в режиме туннелирования. Однако для простоты мы установили Δm =0 в расчетах Аррениусовских кривых на рисунке 1. Эти расчеты справедливы как для вырожденных, так и для невырожденных реакций.

На рисунке 1 кривые в центральной и нижней панелях были рассчитаны с использованием модели туннелирования Белла-Лимбаха при следующих

значениях параметров (определения приведены в тексте): $E_d + E_m = 32$ кДж/моль, $E_d^D - E_d^H = 5{,}6$ кДж/моль, log (A/s^{-1}) = 12,6: a) $E_d = E_d^H = 32$ кДж/моль, $E_m = 0$, 2a = 0,5A˚; b) $E_d = E_d^H = 24$ кДж/моль, $E_m = 8$ кДж/моль, 2a = 0,42A˚; c) $E_d = E_d^H = 12$ кДж/моль, $E_m = 20$ кДж/моль, 2a =0,3A˚.

На рисунке 1a изображен обычный случай, когда туннелирование может происходит в начальном состоянии, т.е. когда начальное состояние совпадает с предтуннельным состоянием, что схематически показано в верхней части рисунка 1a. В низкотемпературном пределе константы скорости не зависят от температуры и определяются скоростями туннелирования в основном состоянии k_0^H и k_0^D. Кривые Аррениуса демонстрируют типичные критерии туннелирования, сформулированные Беллом [74, 75]. Внизу показаны соответствующие логарифмы кинетических эффектов изотопов H/D, которые включают туннелирование, приводящее к сплошной линии. Пунктирная линия относится к классическому кинетическому изотопному эффекту через барьер. При высоких температурах КИЭ полностью определяются надбарьерной реакцией, но при более низких температурах КИЭ сначала больше классических, но затем становятся температурно-независимыми и, следовательно, в конечном итоге становятся меньше классических КИЭ.

На рисунке 1b показан случай с умеренно малым значением $E_m < E_d$. По сути, получаются аналогичные кривые Аррениуса, как и на рисунке 1a, но КИЭ при низких температурах меньше, так как заштрихованная область перевернутой барьерной параболы меньше, чем на рисунке 1a. Основное отличие заключается в том, что параллельные кривые H и D Аррениуса наблюдаются при низкой температуре.

Наиболее интересным является случай на рисунке 1c, когда $E_m > E_d$. В нормальном температурном диапазоне возникают параллельные кривые Аррениуса и кинетические изотопные эффекты, не зависящие от температуры, хотя туннелирование действует. Если проанализировать эти данные с помощью уравнения Эйринга, то энтропия активации будет несколько отрицательной, поскольку экстраполяция на высокие температуры дает log k_0^H, а не log A. Удивительно, но туннелирование не приводит к особому увеличению КИЭ, а лишь к меньшим значениям, не зависящим от температуры по сравнению со значениями, рассчитанными для реакции над барьером.

До сих пор мы еще не обсуждали происхождение E_m, т.е. процесс, в ходе которого нереактивное основное состояние преобразуется в предтуннельное состояние. В большинстве случаев тяжелые атомы, между которыми переносится H, должны сблизиться в пространстве. Возможности варьируются от возбуждения специфических колебательных мод до сложных предравновесий. В последнем случае модель Белла-Лимбаха несколько модифицируется, что подробно обсуждалось [71, p. 1399-1414; 73, p. 135-220]. В простейшем случае быстрого предравновесия наблюдаемая константа скорости выражается уравнением (1).

$$k_{obs} = kK \tag{1}$$

Зависимость предравновесной константы K от температуры определяется уравнением (2).

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)\exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right), \quad (2)$$

где ΔH и ΔS представляют собой соответствующие энтальпию и энтропию реакции, k представляет собой константу скорости первого или псевдопервого порядка, ограничивающей перенос H в предтуннельном состоянии. При высоких температурах температурная зависимость k может быть выражена законом Аррениуса, из которого следует, что уравнение (3)

$$k_{obs} = A_{obs}\exp\left(-\frac{E_{obs}}{RT}\right),\ A_{obs} = Aexp\left(\frac{\Delta S}{R}\right),\ E_{obs} = E_m + E_d \quad (3)$$

Это означает, что предравновесие может проявиться во время моделирования кривой Аррениуса через обнаружение необычного значения наблюдаемого предэкспоненциального множителя A.

Приведен пример на перенос H в 2-оксифеноксильных радикалах, изученный с помощью динамической ЭПР-спектроскопии. При растворении 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила и его дейтерированного аналога в гептане Бубнов и др. получили диаграмму Аррениуса на рисунке 2, данные которого взяты из работы Бубнова и др. [76, 77]. $k_{298\,K/с^{-1}} = 4 \cdot 10^9$; КИЭ$_{298K}$ = H/D 9.8; $\frac{E_m}{k\text{Дж моль}^{-1}} = 1.26$; $\log\left(\frac{A}{с^{-1}}\right) = 12.6$; $\frac{E_d}{k\text{Дж моль}^{-1}} = 23.9$; $\Delta m/\text{а. е. м} = 1$; $2A/Å = 0.17$; $\frac{\Delta\varepsilon}{k\text{Дж моль}^{-1}} = 3.3$. Кинетический изотопный эффект составляет около 10 при комнатной температуре.

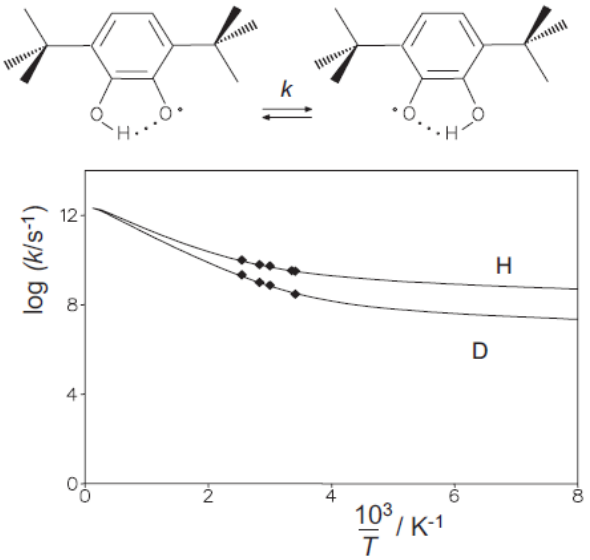


Рисунок 2 - Кривые Аррениуса для таутомерии 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила в гептане

Примечание – Составлено по источнику [69, p. 587]

Установка предэкспоненциального фактора на $10^{12,6}$ $с^{-1}$ приводит к вогнутым кривым Аррениуса, изображенным сплошными линиями.

В работе авторов [68, p. 2932-2937] представлена качественная интерпретация экспериментальных данных с помощью модели Белла-Лимбаха, но это дает ограниченное представление о механизме реакции, что требует дальнейших теоретических исследований. Экспериментальная энергия активации E_d составляет около 40 кДж/моль с небольшими вариациями в различных растворителях.

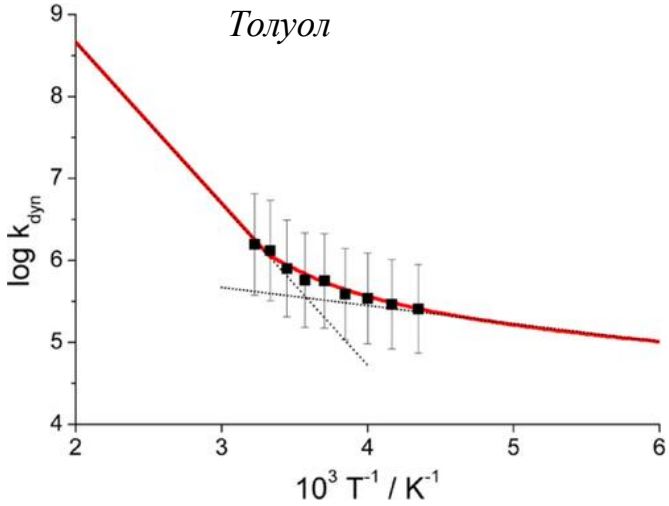


Рисунок 3 - Экспериментальные данные (черный) и соответствующее моделирование (красный) в растворе толуола

Примечание – Составлено по источнику [68, p. 2933]

На рисунке 3 показаны соответствующие графики Аррениуса с качественным моделированием для толуола и других растворителей (MeCN, PrCN, CS_2) соответственно. Моделирование проводилось в соответствии с теорией Белла и Лимбаха, которая представляет собой модель, основанную на одномерном двухъямном потенциале. Авторы установили значение логарифма предэкспоненциального множителя равным 12,6, поскольку изменение энтропии было оценено как малое. Ширина барьера $2a$ в минимуме двойной ямы установлена равной 0,5 Å, что было оценено на основе теоретических результатов. Здесь E_d - энергия активации при высокой температуре, E_m - минимальный туннельный барьер при низкой температуре, а Δm - так называемая эффективная туннельная масса.

В толуоле экспериментально доступное температурное окно хорошо центрировано на изогнутой области кривой Аррениуса (рисунок 3). Качественная информация о $\Delta m>0$ и $E_m>0$ приписывается дополнительным движениям тяжелых атомов во время процесса туннелирования.

Учитывая экспериментальную погрешность энергии активации ±20%, изменение E_d в зависимости от растворителя пренебрежимо мало, что является дополнительным доказательством того, что авторы наблюдают динамику в стабильном комплексе с водородными связями.

Наличие обширного экспериментального материала по протонному обмену в радикальных системах обусловливает необходимость привлечения современных методов вычислительной химии, которые позволяют не только глубже понять механизмы наблюдаемых процессов, но и обеспечить более точную интерпретацию полученных данных, а также предсказать поведение подобных систем в различных условиях [26, p. 4373; 62, p. 4462-4471; 78-80].

1.3 Квантово-химические основы протолитических реакций

В последние годы к реакциям с участием протона и электрона вернулись с новым интересом, то есть насколько по-разному они могут идти в зависимости от условий. Перенос протона, процессы PCET, HAT и обычный протонный обмен часто оказываются переплетены в одной и той же системе, и разделить их экспериментально не так просто, как это выглядит в схемах.

На практике проблема начинается уже на уровне интерпретации. Один и тот же процесс можно описывать по-разному: как перенос атома водорода целиком, как последовательное движение протона и электрона или как согласованный механизм PCET. Теоретические модели подбирают под конкретную задачу, и именно поэтому для объяснения механизмов используют разные приближения -от простого HAT-описания до более сложных схем с раздельным или синхронным переносом заряда и протона [81-84].

Учёные Шэрон Хаммес-Шиффер, Джеймс М. Майер и их коллеги более 20 лет занимаются теоретическими исследованиями процессов протон-связанного переноса электрона (PCET) и переноса атома водорода (HAT). Они продемонстрировали различия и особенности механизмов переноса протонов с помощью различных методов моделирования, включая компьютерную и квантовую химию с использованием лицензированного программного пакета Gaussian в своей работе.

Хаммес-Шиффер отмечает, что реакции переноса атома водорода (HAT) обычно определяются как процессы, в которых электрон и протон переносятся одновременно между одним донором и одним акцептором. В этих реакциях происходит минимальное перераспределение общего молекулярного заряда. Это связано с низкой энергией реорганизации растворителя.

В отличие от этого, реакции переноса атома водорода (HAT) и переноса электрона связанного с протоном (PCET), можно различить на основе изменений в распределении ядерного заряда, молекулярном дипольном моменте и энергии реакции. Если эти параметры изменяются незначительно, реакция классифицируется как HAT; если изменения более значительные, это указывает на PCET [79, p. 2367-2376].

Различие между механизмами переноса электрона с протонной связью (PCET) и переноса атома водорода (HAT) имеет важное значение для характеристики многих химических и биологических процессов. Механизмы PCET и HAT можно различить с точки зрения электронно-неадиабатического и адиабатического переноса протона соответственно. В данной работе представлена количественная диагностика для оценки степени электрон-протонной неадиабатичности. Также выявлена связь между степенью электрон-

протонной неадиабатичности и физическими характеристиками, отличающими PCET от HAT, а именно степенью перераспределения электронного заряда.

Кроме того, представлена строгая схема диабатизации для преобразования адиабатических электронных состояний в диабатические состояния с локализованным зарядом для реакций PCET. Эти диабатические состояния построены таким образом, чтобы неадиабатические связи первого порядка по одномерной координате переноса водорода точно обращались в нуль.

Применение этих подходов к системам феноксил-фенол и бензил-толуол характеризует первую как PCET, а вторую как HAT. Эти диабатические электронные состояния могут быть объединены с соответствующими колебательными состояниями протона для создания электронно-протонных вибронных состояний реагента и продукта, которые составляют основу неадиабатических теорий PCET. Кроме того, эти вибронные состояния и соответствующие вибронные связи могут использоваться для расчета констант скорости и кинетических изотопных эффектов реакций PCET.

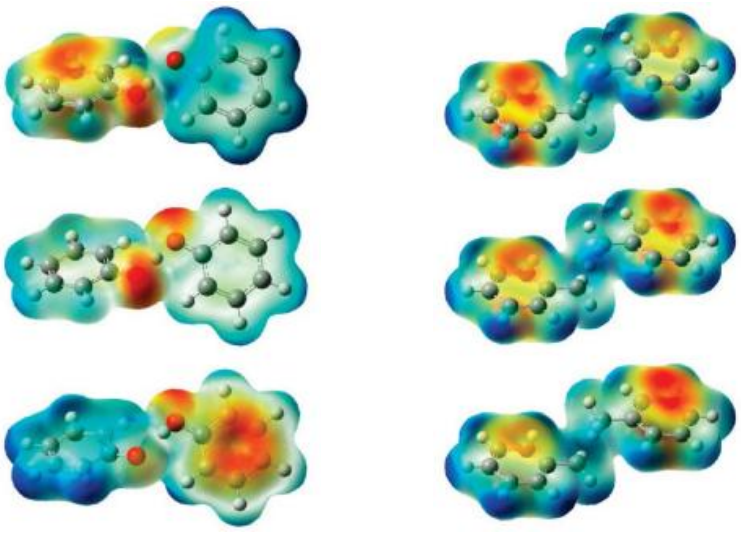
Электронно-адиабатический процесс характеризуется тем, что время электронного перехода значительно короче времени туннелирования протона, поэтому электроны могут мгновенно реагировать на движения протона (основное состояние, что характерно для HAT).

Электронно-неадиабатический процесс отличается тем, что время электронного перехода больше, чем время туннелирования протона, поэтому электроны не успевают перестроиться, чтобы следовать за движением протона (возбужденное электронное состояние в реакции, что характерно для PCET).

В этой статье авторы провели количественную диагностику электронно-протонной адиабатической степени в системах PCET. В феноксил-фенольной системе перенос протонов происходит по электронно-адиабатическому механизму. В бензил-толуольной системе перенос протонов происходит по электронно-адиабатическому механизму (рисунки 4, 5).

Таким образом, степень перераспределения электронного заряда связана с электронно-протонной неадиабатичностью и может быть использована для различения механизмов PCET и HAT. Электронно-неадиабатический механизм соответствует PCET, а адиабатический - HAT. Таким образом, неадиабатическое выражение для вибронной связи применимо к PCET, а двойное адиабатическое выражение - к HAT.

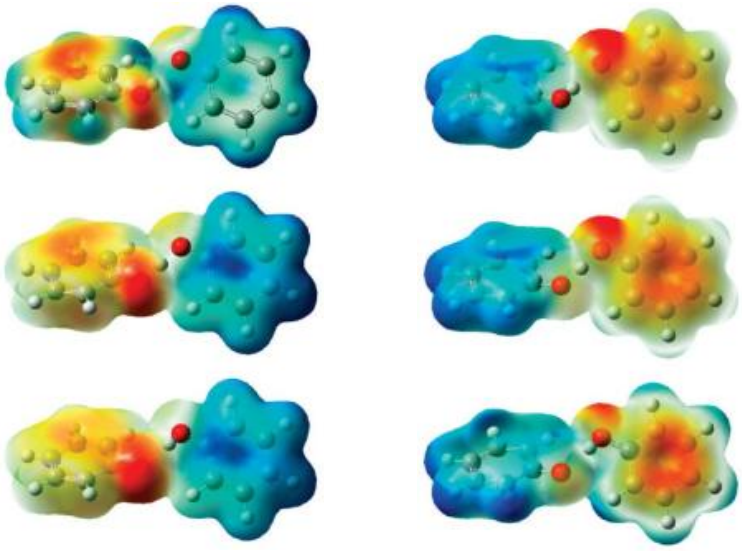
Исследователи разработали схему адиабатического диабатирования, которая позволяет преобразовывать адиабатические электронные состояния в диабатические состояния с локализованным зарядом для реакций PCET. Эти состояния обладают физически значимыми распределениями электронного заряда и могут быть использованы для создания электронно-протонных колебательных состояний, которые играют важную роль в неадиабатических теориях PCET. Использование этой схемы позволяет рассчитывать константы скорости и кинетические изотопные эффекты реакций PCET для сравнения с экспериментальными данными [79, p. 2373-2375].



а б

Рисунок 4 - Карты электростатического потенциала для основных адиабатических электронных состояний, соответствующих значению изоповерхности плотности 0,005 для положения реагента (вверху), переходного состояния (в центре) и продукта (внизу) переносящего водорода для (а) феноксил- фенольная и (б) бензил-толуольная системы. Отрицательно заряженные участки обозначены красным и положительно заряженные участки обозначены синим цветом

Примечание – Составлено по источнику [79, p. 2368]

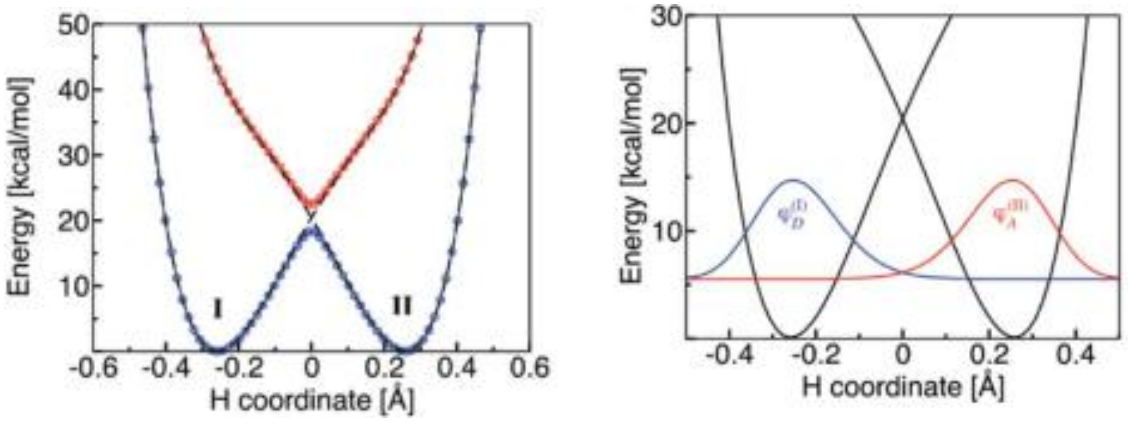


а б

Рисунок 5 - Карты электростатического потенциала для диабатических электронных состояний (а) ξ1 и (б) ξ2, соответствующих значению изоповерхности плотности 0,005 для положений реагента (вверху), переходного состояния (в центре) и продукта (внизу) переносимого водород для системы феноксил-фенол. Отрицательно заряженные участки обозначены красным и положительно заряженные участки обозначены синим цветом

Примечание – Составлено по источнику [79, p. 2368]

Также Хаммес-Шиффером и его сотрудниками исследовано влияние заместителей на вибронное взаимодействие в реакции самообмена феноксил/фенол, которая протекает по механизму протонно-связанного переноса электрона [85]. Вибронные связи могут быть рассчитаны с использованием сеточного неадиабатического метода и ядерно-электронного орбитально-неортогонального метода взаимодействия конфигураций. Сравнение результатов этих двух методов для незамещенной феноксил/фенольной системы и прогнозируемых тенденций для замещенных систем позволяет проверить оба метода. Результат анализа показал усиление вбронной связи электронодонорными группами и ослабление ее электроакцепторными группами. Это показывает, что электронодонорные группы способствуют увеличению скорости реакции, а электронакцепторные группы-снижению. Также был проведен анализ корреляции между вибронной связью и физическими свойствами фенола. Отрицательные константы Гаммета указывают на более сильные вибронные взаимодействия, в то время как положительные константы Гаммета соответствуют сходным или немного более слабым взаимодействиям по сравнению с незамещенной системой. Более высокие значения pKa, более низкие энтальпии диссоциации связи, потенциалы ионизации и окислительно-восстановительные потенциалы обычно соответствуют более сильным вибронным взаимодействиям по сравнению с незамещенной системой феноксил/фенол. Наблюдаемые тенденции позволяют предсказать влияние различных заместителей на вибронное взаимодействие и на скорость реакции самообмена феноксила/фенола.



а б

Рисунок 6 - (а) Усредненные по состоянию CASSCF электронно-адиабатические кривые потенциальной энергии основного и возбужденного состояний вдоль координаты переноса водорода для незамещенной феноксильной/фенольной системы (б) Диабатические кривые потенциальной энергии, соответствующие двум состояниям локализованного диабатического переноса электрона I и II, и соответствующие колебательные волновые функции протона φ_D^I (синий) и φ_A^{II} (красный) для системы феноксил/фенол

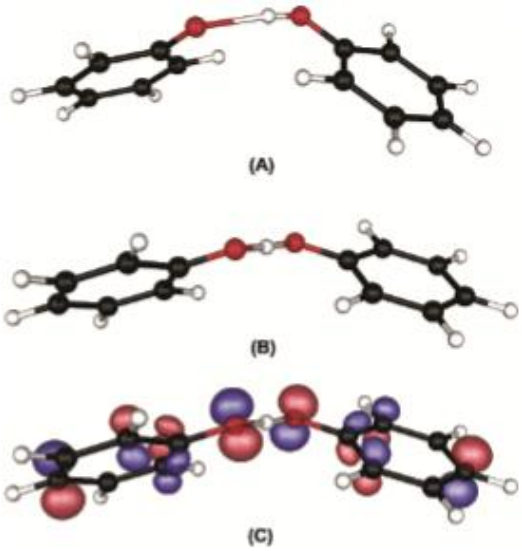
Примечание – Составлено по источнику [85, p. 337]

На рисунке 6 можно увидеть расчеты потенциальной энергии методами CASSCF (полное активное пространство – самосогласованное поле). На рисунке 6а координаты всех ядер, кроме переносящего водорода, соответствуют геометрии переходного состояния. Расстояние между донором и акцептором протона составляет R) 2,40 Å. Результаты CASSCF изображены в виде незакрашенных кружков, синих для основного состояния и красных для возбужденного состояния. Черные пунктирные линии представляют кривые диабатической потенциальной энергии, соответствующие двум состояниям локализованного диабатического переноса электрона I и II. Смешение этих двух диабатических состояний с электронной связью VET приводит к электронно-адиабатическим кривым CASSCF в основном и возбужденном состояниях, изображенным сплошными цветными линиями после цветных незакрашенных кружков. Сплошные цветные линии и черные пунктирные линии выглядят почти идентичными, отражая почти эквивалентность адиабатических и диабатических кривых потенциальной энергии, за исключением области переходного состояния. На рисунке 6б реакция является электронно-неадиабатической. В этом случае вибронная связь возникает из произведения электронной связи V^{ET} и перекрытия колебательных волновых функций протона в состояниях реагента и продукта $\langle \varphi_D^I \mid \varphi_A^{II} \rangle$.

Вибронные связи играют значительную роль в скорости и кинетических изотопных эффектах, а также в температурных зависимостях общих реакций PCET. Поэтому разработка и проверка эффективных методов расчета этих взаимодействий имеют важное значение для изучения реакций PCET. Сравнение неадиабатической вибронной связи на основе трехмерной сетки с вибронной связью NEO-NOCI для незамещенной системы феноксил/фенол обеспечивает проверку обоих методов. Качественное совпадение тенденций для замещенных систем, предсказанных этими методами, дополнительно подтверждает их эффективность.

Майер и его коллеги [86] указывают, что в механизме переноса электрона связанного с переносом протона электрон и протон переносятся одновременно. Они происходят из разных орбиталей донора и акцептора. Механизм переноса атома водорода предполагает, что электрон и протон перемещаются вместе по одной и той же связи, как единый атом водорода. Это характерно для реакций со свободными радикалами в органической химии. В зависимости от природы доноров и акцепторов, механизмы PCET могут подразделяться на несколько типов: при передаче электрона и протона от одного донора к одному акцептору, но с разных орбиталей, реализуется механизм MS-EPT (Multiple-Site Electron–Proton Transfer - передача электрона и протона в нескольких центрах. Если электрон и протон передаются от одного донора разным акцепторам, такой процесс обозначается как EPT -передача электрона и протона). Реализация механизма PCET, как правило, происходит в условиях наличия кислотно-основного взаимодействия, где связь X–H уже частично активирована. Однако в случае слабокислотных и прочных связей, трудных для активации, реакция чаще протекает по механизму HAT, который можно рассматривать как частный случай PCET. Таким образом, реакции одностадийного сопряжённого переноса протона

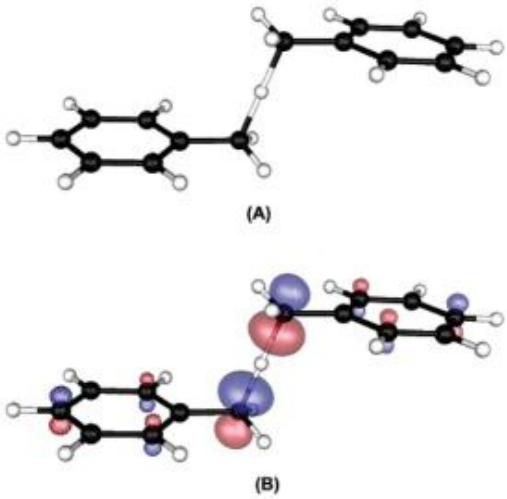
и электрона делятся на два основных класса — HAT и PCET, различающиеся по локализации орбиталей и характеру передачи частиц (рисунки 7, 8).



A – геометрия комплекса с водородными связями; B – геометрия; C – SOMO в переходной структуре PCET

Рисунок 8 – Феноксил/фенол

Примечание – Составлено по источнику [86, p. 11142]



A – геометрия; B – SOMO в переходной структуре HAT

Рисунок 7 – Бензил/толуол

Примечание – Составлено по источнику [86, p. 11142]

Реакции вырожденного обмена атомами водорода были исследованы с использованием расчетов на основе теории функционала плотности (DFT) для трех систем: i) бензильный радикал и толуол; ii) феноксильный радикал и фенол; iii) метоксильный радикал и метанол. Первая и третья реакции протекают по механизмам переноса атома водорода (HAT). Структура переходного состояния

водородного обмена бензил/толуол имеет симметрию C_2h и связана с приближением 2p-π-орбиталей бензильного углерода радикала с бензильным водородом толуола. В феноксильном/фенольном переходном состоянии SOMO представляет собой симметричную орбиталь π внутри каждой из единиц C_6H_5O, в то время как в метоксильном/метанольном переходном состоянии SOMO имеет значительную плотность на атомных орбиталях, лежащих вдоль векторов C-H в первой реакции и почти вдоль векторов O-H во второй. В реакции феноксила с фенолом переносимый водород представляет собой протон. Этот протон участвует в образовании водородных связей, взаимодействуя с σ-орбиталями атомов кислорода и OH-связью молекулы фенола. Эта реакция описывается как протонно-связанный перенос электрона (PCET), так как происходит между σ- и π-орбиталями.

Механизм PCET недоступен для обмена бензил/толуол из-за отсутствия возможности образования водородной связи. Предпочтение PCET для феноксил/фенола и HAT для метоксил/метанола объясняется способностью фенила отдавать π электрон, что приводит к большей электронной плотности на атомах кислорода и стабилизации переходной структуры PCET. Эти результаты дают понятие о влиянии заместителей на механизм реакций обмена атомами водорода.

Таким образом, расчеты авторов показывают, что бензил/толуол и метоксил/метанол подвергаются водородному обмену по механизму HAT, в то время как феноксил/фенол реагирует по механизму PCET. Механизм PCET включает перенос протона между неподеленными парами электронов на σ-орбиталях кислорода, сопровождаемый переносом электрона с π-орбитали кислорода фенола на π-орбиталь кислорода феноксила. Неспособность толуола образовывать водородную связь с бензильным радикалом исключает возможность PCET-механизма. Разница в энергии между PCET TS и реагентами для феноксила/фенола объясняется лучшей способностью донора π фенила, что приводит к более низкому барьеру для PCET в этой реакции. Механизм PCET также может объяснить результаты исследований Луштыка, Ингольда и их коллег относительно реакций фенолов с радикалами, показывая, что только фенолы, не связанные водородной связью с растворителями, реагируют с кислородцентрированными радикалами. Механизм PCET требует образования водородной связи между фенолом и радикалом, что объясняет нереакционноспособность фенола, связанного водородной связью с растворителем.

Также, в работе «Теоретическое понимание переноса электрона с протонной связью от фотовосстановленного нанокристалла ZnO к органическому радикалу» Шэрон Хаммес-Шиффер, Джеймс М. Майер и другие авторы исследовали протон связанный перенос электронов на основе нитроксильного радикала [87].

Протонно-связанный перенос электронов (PCET) на границах раздела наночастиц оксида металла играет ключевую роль во многих фотокаталитических реакциях и процессах преобразования энергии. Недавние экспериментальные исследования показали, что фотовосстановленные

нанокристаллы ZnO реагируют с органическими акцепторами атомов водорода, такими как нитроксильный радикал TEMPO (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил), с помощью PCET. В данной работе константа скорости межфазного PCET рассчитывается с использованием вибро-неадиабатической теории PCET, которая квантовомеханически учитывает электроны и перенос протонов. Входные параметры для константы скорости PCET, включая электронные связи, рассчитываются с помощью теории функционала плотности. Рассчитанная межфазная константа скорости PCET согласуется с экспериментально измеренным значением для данной системы, что подтверждает эту теорию PCET.

В этой модели электрон переходит из зоны проводимости нанокристалла ZnO к TEMPO где одновременно происходит перенос протона. Протон перемещается от кислорода на поверхности ZnO к кислороду TEMPO. Туннелирование протона происходит на границе раздела и обеспечивается медленным движением между донором и акцептором. Это движение происходит между радикалом TEMPO и нанокристаллом ZnO. Исследование показало что ZnO и TEMPO одинаково влияют на энергию и организацию внутренней сферы. Это говорит о том, что структура поверхности нанокристалла изменяется. Данные результаты важны для понимания механизма реакций, они могут помочь в создании новых нанокатализаторов на основе оксидов металлов. Такие катализаторы можно использовать в процессе преобразования энергии.

Таким образом, вибронно-неадиабатическая теория PCET в сочетании с расчетами исходных величин на основе первых принципов позволяет воспроизвести экспериментально измеренную константу скорости межфазной реакции PCET. Эти расчеты подтверждают эффективность вибро-неадиабатической теории PCET и модели, используемой для описания нанокристаллов ZnO.

Применение катион-радикалов в органическом синтезе значительно расширилось в последние годы параллельно с развитием практических каталитических методов их получения [88].

Реакции переноса электронов связанного с переносом протонов играют фундаментальную роль во многих областях химии, включая неорганическую, биоорганическую и металлоорганическую химию [89]. Работа демонстрирует, что межфазный перенос протона и электрона (PCET) между нанокристаллом ZnO и радикалом TEMPO успешно описывается вибронно-неадиабатической теорией, подтверждённой расчетами на основе первых принципов и согласующейся с экспериментальными данными, что подчёркивает значение туннелирования протона и структурной реорганизации на границе фаз для разработки эффективных нанокатализаторов на основе оксидов металлов.

Механизм активации связи C–H посредством сопряжённого переноса электрона и протона (PCET) был впервые подробно исследован Майером и его коллегами, которые с 2018 года предложили стратегию расщепления прочных C–H связей с помощью MS-PCET в присутствии оснований и окислительно-восстановительных кофакторов, показав, что процесс возможен при мягких условиях с низкими энергетическими барьерами [90]. Теоретические расчёты группы Хаммес-Шиффер, выполненные в рамках вибро-неадиабатической

теории PCET, показали хорошее соответствие с экспериментальными данными Майера, включая согласующиеся значения наклона зависимости lg k от lg K и влияние pKa внутреннего основания на скорость реакции [91]. Эксперименты с возбуждёнными состояниями сразу показали вещь, которую в обычной кинетике часто обходят: электрон и протон в ряде систем уходят вместе. В фотохимических схемах это выглядит как ES-PCET - процесс, где фотон не просто переводит молекулу в возбуждённое состояние, а запускает одновременное движение заряда и протона. При энергиях возбуждения порядка нескольких электрон-вольт (обычно 2–4 эВ для органических субстратов) такая связка начинает работать заметно эффективнее, чем последовательные стадии. И именно здесь появляются экспериментальные подтверждения того, что система заходит в область Маркуса, а не остаётся в классическом режиме переноса [92]. В органическом синтезе PCET уже используют как рабочий инструмент для окисления и восстановления связей, особенно в фотокаталитических системах с видимым светом ($\lambda \sim 400–500$ нм). При этом постоянно возникают варианты, где перенос идёт не между разными центрами, а внутри одной координационной сферы или через возбуждённое состояние. Эти случаи сложнее контролировать: изменение растворителя или лиганда иногда полностью перестраивает путь реакции, и предсказать это заранее удаётся не всегда.

В статье [93] приведены исследования для радикала гуанина. При одноэлектронном окислении с потерей протона формируется G(–H)•, и дальше начинается разветвление: две таутомерные формы, разные пути гидратации и депротонирования. В водной среде при физиологическом pH (~7.4) эти процессы идут параллельно, и уже мелкое изменение окружения -переход от свободного гуанина к нуклеозиду или встроенному в ДНК фрагменту -меняет картину радикальных превращений.

В одних работах доминирует гидратация радикала G•+, в других -прямое депротонирование, и оба сценария подтверждаются временной спектроскопией и квантово-химическими расчётами. Но они не всегда совпадают между собой.

В 2022 году Астрид Нильсен-Моэ и его коллеги исследовали согласованный и ступенчатый перенос электронов с протонами для окисления производных триптофана водой в качестве основного акцептора протонов: прояснение разногласий [94].

Реакции, включающие согласованный перенос протона и электрона (PCET), представляют собой эффективный путь, позволяющий избежать образования заряженных промежуточных соединений, и могут играть важную роль в облегчении окислительно-восстановительных процессов и переноса радикалов в различных химических системах. Триптофан (W) часто участвует в цепях переноса радикалов. Предполагалось, что он подвергается последовательному переносу электрона, за которым следует перенос протона. Исследования данной группы показали, что окисление свободно сольватированного тирозина и W демонстрирует слабо зависящие от pH константы скорости протонно-связанного переноса электронов (PCET) с умеренными кинетическими изотопными эффектами (KIE ≈ 2–5), что может быть связано с механизмом PCET (рисунок 9).

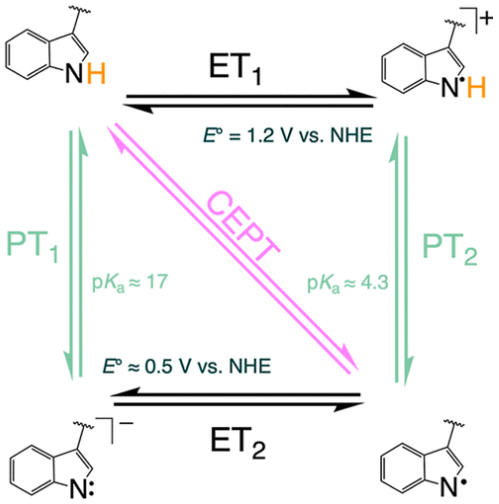


Рисунок 9 - Механизмы PCET в триптофане (W) с предполагаемым внешним окислителем и основанием

Примечания:
1 Перенесённый протон отмечен оранжевым цветом.
2 Схематически показано, что радикал находится на индольном азоте; однако электронный парамагнитный резонанс показывает, что неспаренная спиновая плотность делокализована.
3 Черные горизонтальные стрелки представляют ET, зеленые вертикальные стрелки представляют PT, а розовые диагональные стрелки представляют CEPT
4 Составлено по источнику [94, p. 7309]

Исследования с использованием производных W с окисленными Ru- и Zn-порфириновыми фотосенсибилизаторами показали ограниченную реакцию электронного трансфера при pH < 4 и слабо зависимые от pH скорости при pH>~5, что характерно для PCET индольной группы с водой (H_2O) в качестве акцептора протонов. Результаты указывают на PCET в реакциях с триптофаном в водных средах, что имеет важное значение для понимания радикальных реакций, опосредованных PCET, в природных системах.

Авторами было исследовано перенос протонов в возбужденном состоянии в солях N-метил-6-гидроксихинолиния: растворитель и температурный эффект [95]. Реакция переноса протона в возбужденном состоянии (ESPT) «супер» фотокислоты N-метил-6-гидроксихинолиния (MHQ) была изучена с использованием методов как флуоресцентного преобразования с повышением частоты, так и методов счета одиночных фотонов с временной корреляцией (TCSPC). Кинетика сверхбыстрого ESPT была исследована в различных спиртах и воде и определена как контролируемая растворителем. Температурная зависимость ESPT MHQ также изучалась в различных спиртах и сравнивалась с зависимостью, наблюдаемой для другой «супер» фотокислоты, 5,8-дициано-2-нафтола (DCN_2).

Таким образом, при попытке отследить протонный обмен методом ЭПР выясняется, что без стабильных семихинонных радикалов сигнал либо размывается, либо теряет чувствительность к динамике. Именно поэтому их используют как спиновые зонды - как рабочий инструмент, который реально

фиксирует изменения в кислотно-основных взаимодействиях на уровне структуры и энергии.

На практике оказалось, что семихинонные радикалы реагируют не только на сам факт протонного переноса, но и на то, как устроена среда вокруг него. В опытах при температурах порядка 250–330 K видно, что даже небольшие изменения в сольватации или способности растворителя образовывать водородные связи заметно меняют кинетику внутримолекулярной миграции протона.

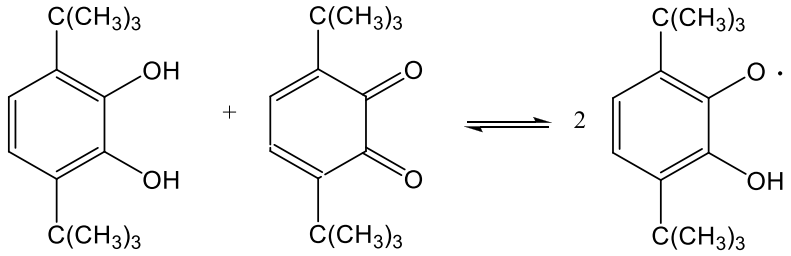
Для объяснения таких систем обычно привлекают модель Белла–Лимбаха. Она позволяет связать скорость переноса протона с геометрией водородной связи и учесть квантовое туннелирование, которое особенно заметно при низких температурах (ниже ~200 K в ряде систем). В расчётах эта модель неплохо воспроизводит экспериментальные аррениусовские зависимости и даёт возможность отделить классический термически активируемый путь от туннельного вклада. Модель работает скорее как способ структурировать наблюдения, чем как окончательное объяснение механизма.

Применение методов квантовой химии позволяет глубже понять различия между механизмами переноса атомов водорода (HAT) и переносом протонно-связанных электронов (PCET), которые играют решающую роль в химических и биологических системах. Современные подходы, т.е. теоретические модели, разработанные в рамках DFT, CASSCF, показали, что характер взаимодействия между донорно-акцепторными центрами, наличие водородных связей, распределение заряда и механизмы дипольного момента являются определяющими факторами в классификации как (HAT) или (PCET). Рассмотрены адиабатические и неадиабатические количественные критерии, определяющие скорость и путь переноса. Было показано, что действие заместителей, структура радикалов и природа растворителя изменяют способ переноса протонов. Эти данные подтверждают высокую важность квантово-химических вычислений для прогнозирования, интерпретации и управления реакционной способностью молекулярных систем.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика проведения ЭПР-спектроскопических измерений

3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил образуется при смешивании вакуумно-герметичных растворов соответствующего стерически затрудненного хинона с пиро-катехолом уравнение (1). Радикал генерируется в результате взаимодействия этих ком-понентов в условиях, исключающих контакт с воздухом [96, 97]:



(4)

В некоторых случаях для увеличения концентрации радикалов растворы подвергались облучению ультрафиолетовым светом с использованием лампы ДРШ-1000 непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Это смещало равновесие в сторону образования радикалов. Эксперименты показали, что облучение растворов не влияет на ход реакции даже с участием генерируемых радикалов. Рабочие концентрации ортохинона составляли 10^{-2} моль/л, в то время как концентрации пирокатехина были около 10^{-3} моль/л, что в 10 раз меньше, чем у хинона. Соблюдение такого соотношения исходных продуктов крайне важно при изучении реакций протонного переноса к аминам и кислотам, поскольку большие концентрации гидрохинона могут значительно влиять на ширину линий спектра ЭПР радикала I. Еще ряд оксифеноксильных радикалов (4,6-ди-*трет*-бутил-3-хлор-2-оксифеноксил, 4-трифенилметил-6-*трет*-бутил-3-хлор-2-оксифеноксил и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-оксифеноксил) был синтезирован так же.

Из-за склонности к окислению растворы замещенных 2-оксифеноксилов нестабильны на воздухе, а также нежелательно наличие влаги, поэтому все измерения проводились после предварительного вакуумирования рабочих ампул до давления 10^{-4} мм рт.ст. с использованием метода последовательного двукратного процесса "замораживание - размораживание".

Подготовительная экспериментальная методика растворов состояла из нескольких стадий (рисунок 10):

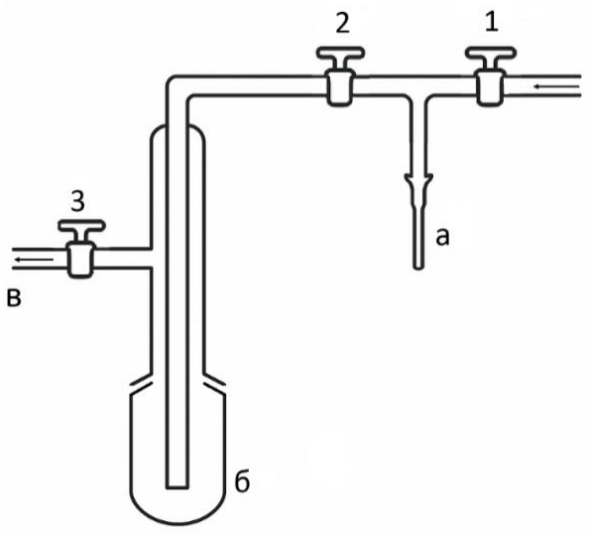
а) в ампулу, соединяющуюся с вакуумной линией шлифами, помещалась исходная хинон-гидрохинонная смесь и при закрытом кране 1 проводилась откачка воздуха из системы до давления 10^{-4} мм рт.ст.;

б) затем краны 2 и 3 закрывались и в ампулу, охлаждаемую жидким азотом, конденсировался растворитель при открытом кране 1;

в) после набора растворителя кран 1 закрывался, открывался кран 2 и в охлаждаемую жидким азотом ловушку собирался находящийся в линии растворитель, и после замораживания ампулы с чистым растворителем производилось вакуумирование системы при открытом кране 3;

г) после достижения вакуума (10^{-4} мм рт.ст.) при закрытых кранах 2, 3 проводилось размораживание раствора в ампуле, при этом растворенный газ выходил в систему;

д) затем ампула снова замораживалась и производилось повторное вакуумирование, после чего ампула с готовым раствором отпаивалась и хранилась до начала ЭПР измерений в жидком азоте.



а – ампула для ЭПР исследований; б – ловушка с жидким азотом; в – вакуумный насос, 1, 2, 3 - краны

Рисунок 10 - Схема вакуумной линии

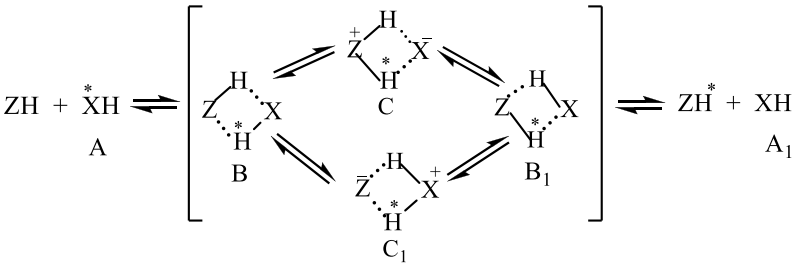
При исследовании обменных процессов, где требовались смеси с определенными концентрациями амина, кислоты и т.д., сначала готовились их растворы. Затем эти растворы помещались в откачанные от влаги ампулы с необходимыми хинон-гидрохинонными смесями. После чего ампула присоединялась к вакуумной линии и подвергалась процедурам в-д.

Измерения методом ЭПР проводились с использованием радиоспектрометра ЭПР типа РЭ-1306 в диапазоне X, оборудованного системой термостатирования образцов на жидком азоте, позволяющей изменять температуру исследования в диапазоне от 100 до 500 К, а также аналогово-цифровым интерфейсом для вывода спектра на персональный компьютер. Методика проведения ЭПР-спектроскопического эксперимента описана в монографии Ч. Пула и руководстве по эксплуатации ЭПР-спектрометра [98, 99]. Определение ширины линий СТС спектра ЭПР в мТл проводилось непосредственным измерением расстояния между точками максимального наклона «peak to peak» (H_0), отличающегося от полуширины линии на полувысоте, их пересчет проводился в соответствии с формулой (5).

$$\Delta H_{1/2} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \Delta H_{_PP} \qquad (5)$$

2.2 Механизмы внутримолекулярного переноса протона в семихинонных радикалах

Бимолекулярный протонный обмен происходит между радикальными Н-кислотами (NH) и различными донорами протонов (ZH), включая первичные и вторичные амины, карбоновые и неорганические кислоты, воду, спирты и соединения, проявляющие прототропную таутомерию. В отличие от прямой передачи протона между кислотой и основанием, которая происходит через образование линейного промежуточного комплекса за счет водородной связи (КВС), протонный обмен включает циклический КВС. Циклический промежуточный комплекс содержит две водородные связи, которые соединяют взаимодействующие молекулы. Межмолекулярный протонный обмен в кислотно-основной системе представляет собой двойной перенос протона, который происходит вдоль водородно-связанной цепи. Два протона движутся одновременно в противоположных направлениях:

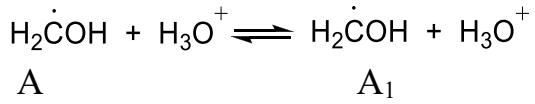


(6)

Звездочкой отмечен протон, у которого изменилась ориентация ядерного спина. Это изменение наблюдается в спектре ЭПР свободного радикала. Электронный парамагнитный резонанс позволяет различать радикальные частицы А и А1. Он также позволяет идентифицировать ионные пары С и С1. В то же время спектры ЭПР циклических комплексов В и В1 нельзя однозначно интерпретировать, поскольку их g-факторы совпадают с g-факторами исходных семихинонных радикалов А и А1. Если симметрия циклического КВС нарушается из-за значительной разницы в pKa взаимодействующих кислоты и основания, это может привести к стабилизации одной из ионных пар С или С1 и, как следствие, замедлению реакции обмена.

Уравнение (6) не учитывает водородотропную таутомерию семихинонных радикалов, однако каждый таутомер функционирует как самостоятельный реакционный канал, полностью аналогичный представленной схеме.

Одним из первых исследований, выполненных методом ЭПР-спектроскопии, стала работа Г. Фишера, посвященная межмолекулярному протонному обмену между оксиметильным радикалом и серной кислотой [100]:



(7)

В этой работе методом ЭПР регистрировали суммарный сигнал частиц А и А1. Вид спектра зависел от скорости бимолекулярной реакции в жидкой фазе

[101], зарегистрировать ЭПР-спектры промежуточных реакций 5 не удается. Анологичная ситуация наблюдается и в исследованиях кинетики протонного обмена методом ЯМР: структуры интермедиатов в быстрой жидкофазной протонной обменной реакции определить невозможно, так как характерная частота метода слишком мала [102]. Даже сегодня установить структуру возможных интермедиатов и, соответственно, механизм реакции с помощью ЯМР- и ЭПР– спектроскопии практически невозможно. Это станет возможным лишь при существенном увеличении рабочей частоты спектрометров. Потенциал ЭПР на несколько порядков превосходит потенциал ЯМР для исследования кинетики быстрых реакций протонного обмена в неводных растворах. Таким образом, ЭПР обеспечивает значительно более высокую чувствительность и временное разрешение для таких процессов по сравнению с методом ЯМР [103].

Классическим примером межмолекулярного протонного обмена служит реакция 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила с первичными и вторичными аминами [104]. Общую схему такого протонного обмена можно представить в виде:

$$\underset{\text{IA}}{\dot{\text{Q}}\text{H}} + \overset{*}{\text{H}}\text{Z} \rightleftharpoons \underset{\text{IA'}}{\dot{\text{Q}}\overset{*}{\text{H}}} + \text{HZ} \qquad (8)$$

В результате реакции (8) меняется спиновое состояние гидроксильного протона. Это проявляется как уменьшение константы сверхтонкого взаимодействия $a_{\text{н}}^{\text{OH}}$ при повышении температуры.

Кинетические параметры этой реакции находят с использованием формул для «промежуточного» обмена [15, с. 243]. Скорость реакции рассчитывают по следующему уравнению:

$$\nu_{обм} = \frac{\gamma_e a_H^{OH}}{2\sqrt{2}} \sqrt{1 - (\frac{\tilde{a}_H^{OH}}{a_H^{OH}})^2} \qquad (9)$$

где γ_e - гиромагнитное соотношение для электрона;

$\tilde{a}_H^{OH}$ - эффективная константа сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с гидроксильным протоном I, наблюдаемая в ходе реакции в присутствии амина;

a_H^{OH} - константа СТВ для гидроксильного протона при отсутствии амина.

Удельная скорость протонного обмена между радикалом I и диэтиламином оценивается из формулы, как

$$k_{обм} = \frac{1}{4}\frac{\nu_{обм}}{[HX]}, \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1} \qquad (10)$$

где коэффициент 1/4 учитывает вероятность изменения спина протона в результате реакции (8).

Скорость межмолекулярного протонного обмена меняется с температурой нелинейно, ее рассчитывают по следующему уравнению:

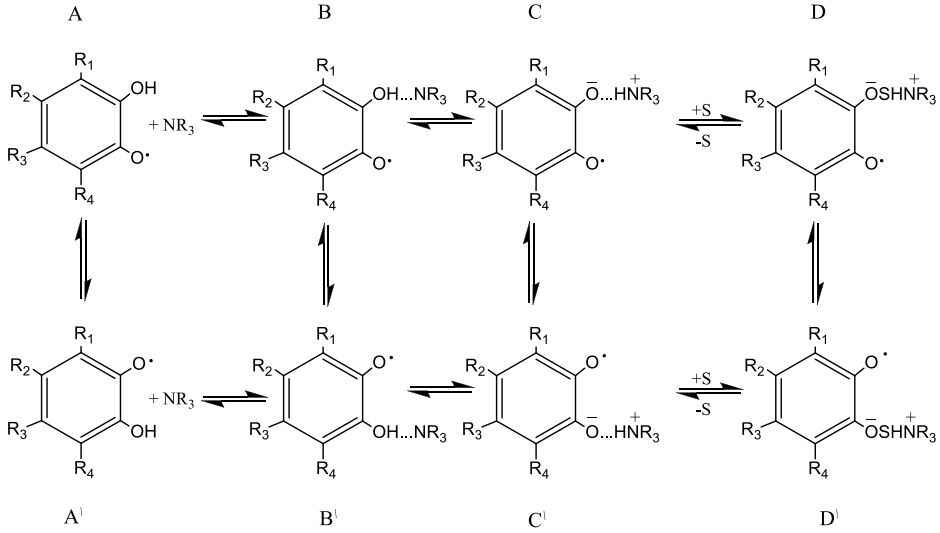
$$\nu_{обм} = \frac{1}{4} k_M [M] + \frac{1}{4} k_D \frac{([M_0]-[M])}{2} \quad (11)$$

где M_0 – общая исходная концентрация кислоты; M – концентрация мономера; k_M и k_D – удельные скорости реакций протонного обмена с мономером и димером кислоты.

Концентрация мономера в смеси расчитывается по уравнению:

$$[M] = \frac{\sqrt{1+8K_p[M_0]}-1}{4K_p} \quad (12)$$

В стерически затрудненных радикалах, таких как 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил, 4,6-ди-*трет*-бутил-3-хлор-2-оксифеноксил и 4-трифенилметил-6-*трет*-бутил-3-хлор-2-оксифеноксил, внутримолекулярная водородотропия протекает в наносекундном масштабе времени. Этот быстрый таутомерный процесс определяет двойное протолитическое поведение этих парамагнитных Н-кислот [97, с. 8-10]:



(13)

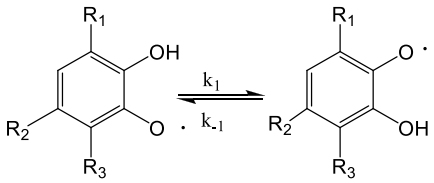
Радикал I характеризуется вырожденной таутомерией. В отличие от него, радикалы II и III обладают двумя неэквивалентными путями протолиза. Исследования их реакций с алкалоидом тебаином в толуоле показали, что термодинамическая кислотность оксифеноксильных радикалов возрастает в последовательности I–II–III. Однако их кинетическая кислотность следует противоположной тенденции. Было установлено, что формы A′ радикалов II и III обладают более высокой кислотностью. Все пути реакции (6) были подробно изучены с учетом свойств растворителя и природы акцептора протона.

Каждый канал реакции (12), протекающей в жидкой фазе - A ⇌ B ⇌ C ⇌ B и A' ⇌ B' ⇌ C' ⇌ B' является самостоятельным. При этом сольватирующий растворитель ослабляет контактные ионные пары C и C', превращая их в рыхлые пары D и D'.

Для изучения реакционной способности семихинонных радикалов необходимо детально проанализировать все таутомерные процессы схемы (13), происходящие в растворе: водородотропию A ⇌ A', катионотропию C ⇌ C'. Водородотропия зависит от типа растворителя и прочности КВС типа B и B', а катионотропия в контактных C ⇌ C' и рыхлых D ⇌ D' ионных парах определяется влиянием нескольких факторов: природой частиц (катион и анион-радикала), свойствами среды и температурой радикальной системы (12).

Несмотря на сложность такого двойственного протолиза семихинонных радикалов, ЭПР-спектроскопия позволяет отслеживать практически все стадии этой быстропротекающей протолитической реакции (13).

Водородотропию A ⇌ A' в 2-оксифеноксилах можно представить следующей схемой [105]:



A A' (14)

Для незамещенного орто-оксифеноксила (ОФ) $R_1 = R_2 = R_3 = H$. В 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксиле $R_1 = R_3 = C(CH_3)_3$ и $R_2 = H$. В 4,6-ди-*трет*-бутил-3-хлор-2-оксифеноксиле $R_1 = R_2 = C(CH_3)_3$ и R_3= Cl. В 4-трифенилметил-6-*трет*-бутил-3-хлор-2-оксифеноксиле $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = C(Ph_3)_3$, R_3 = Cl. Таутомерия в радикалах ОФ и I является вырожденной, поскольку структуры A и A′ идентичны. В радикалах II и III таутомерия невырожденная, поскольку таутомеры A и A′ различаются по термодинамической стабильности [106].

Следует также отметить, что семихиноные радикалы 4,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила и 4-трифенилметил-6-*трет*-бутил-2-оксифеноксила не проявляют быстрой водородотропии. В системе (13) преобладают более термодинамически стабильные формы A' [106, с. 116].

Кинетические и термодинамические параметры равновесия (14) для радикала I были оценены с использованием соотношений, выведенных для вырожденной таутомерии [107]:

$$\nu = \frac{\gamma_e (\Delta a)^2}{\Delta\left(\frac{1}{T_2}\right)} \qquad (15)$$

где Δa – разность констант СТВ неспаренного электрона с кольцевыми протонами в спектрах ЭПР форм A и B; γ_e – гиромагнитное отношение для электрона; $\Delta(\frac{1}{T2})$ – величина уширения центральной линии.

Скорость обменных процессов напрямую связана с уширением соответствующих линий в спектре ЭПР. Скорость процесса, обусловленного внутримолекулярным переносом атома водорода определяли по уравнению (15). Чтобы экспериментально оценить уширение линии, удобно использовать интенсивности линий, которые легко измерить. Уширение ΔH_x, $(\Delta(\frac{1}{T2}))$ центральной линии спектра ЭПР радикала 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила в водородотропии (см. рисунок 11а) находили через ширину и интенсивность крайних линий ($M_j = \pm 1$). Эти линии не уширяются и имеют значения H_0 и I_0. С учетом нормировки и того, что интегральная интенсивность центральной линии в два раза больше интенсивностей крайней, можно записать:

$$\left(H_0 + \Delta H_x\right)^2 I_x = 2H_0^{\,2} I_0 \qquad (16)$$

откуда следует:

$$\Delta H_x = H_0 \sqrt{\frac{2I_0}{I_x} - 1}\,, \qquad (17)$$

где I_x – амплитуда уширенной компоненты.

Аналогично определяется и скорость внутримолекулярной миграции катиона в ионной паре с семихинонным радикалом (см. рисунок 11б).

Схема уширения линий, характерная для межмолекулярного протонного *переноса в* системе I – амин, показана на рисунке 11в. В этом случае величину уширения определяют следующим образом:

$$\Delta H_x = H_0 \sqrt{\frac{I_0}{I_x} - 1}\,, \qquad (18)$$

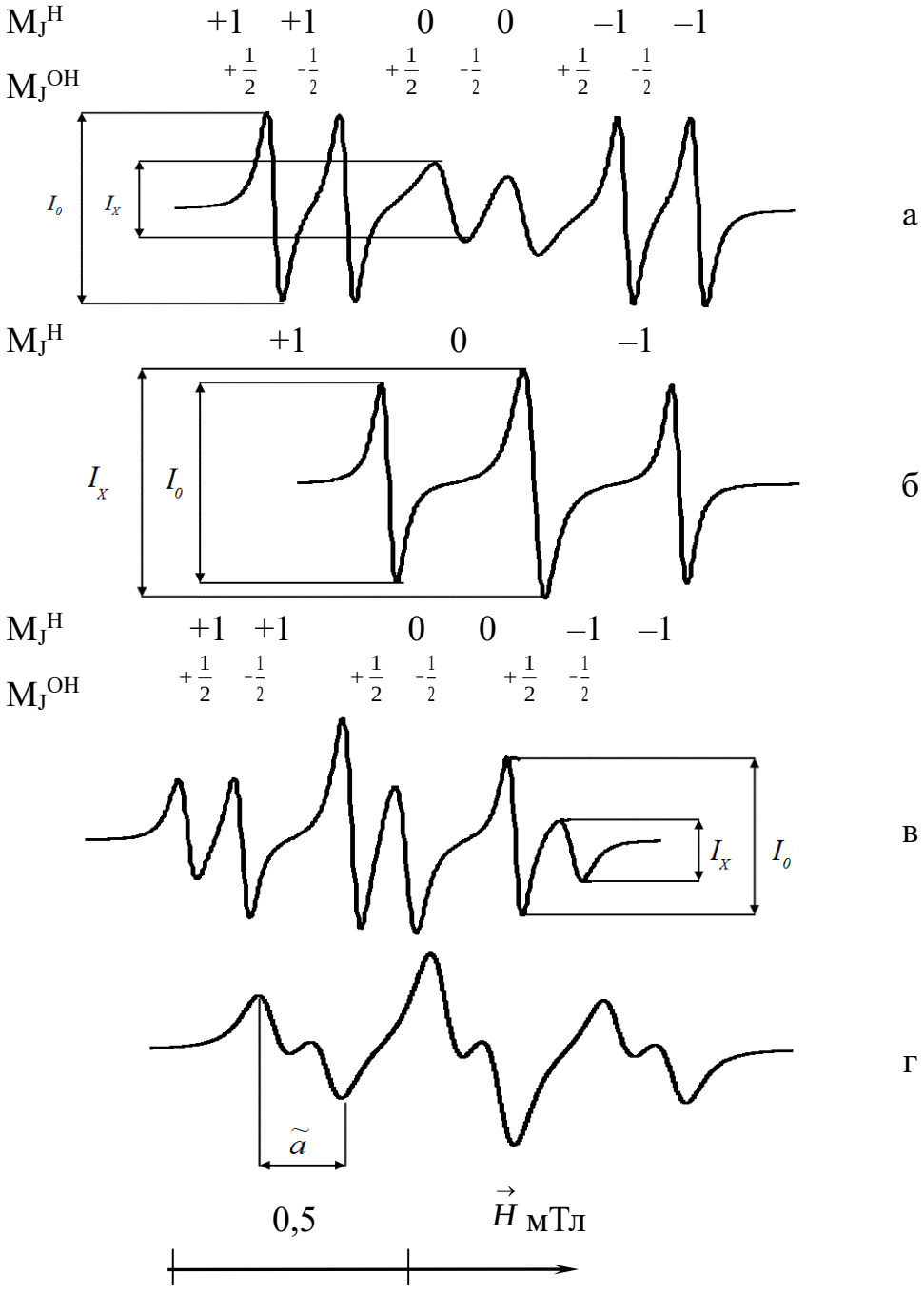
где H_0, I_0 – ширина и интенсивность компоненты спектра ЭПР I с проекциями (-1, $+\frac{1}{2}$);

I_x – интенсивность компоненты (-1, $-\frac{1}{2}$), которая очень чувствительна к обменным процессам [108].

Значения скорости протонного обмена рассчитывали стандартным методом. Для этого использовали формулу «промежуточного» обмена, которая учитывает изменение «эффективной» константы СТС гидроксильного протона $\tilde{a}_H^{OH}$ в ходе реакции (см. рисунок 11г), и применяли уравнение (9) [109].

Экспериментальные значения констант СТВ и ширины линий ЭПР-спектров определяли на основе многократных измерений (не менее 3-4 раз). Для оценки погрешностей применяли метод наименьших квадратов [110]. Относительная ошибка измерений во всех случаях не превышала 3%.

Максимальная погрешность при определении термодинамических параметров не превышала 20%, а кинетических - 10%.



а – водородотропия; б – катионотропия; в – протонный перенос; г – протонный обмен

Рисунок 11 – Схема уширения линий в спектре ЭПР радикала I в различных процессах

2.3 Закономерности альтернирования ширин компонент линий сверхтонкой структуры в ЭПР-спектрах

Эффект альтернирования ширины линий в ЭПР-спектрах свободных радикалов впервые был обнаружен группой исследователей под руководством

Дж. Болтона и А. Керрингтона при изучении ЭПР-спектра катион-радикала дурохинона [105, с. 4-444; 111-113]. Чередование узких и широких компонентов сверхтонкой структуры связано с флуктуациями констант сверхтонкого взаимодействия. А также иногда наблюдаемое аномальное уширение линий, приводящее к исчезновению отдельных компонентов тоже связано с флуктуациями констант сверхтонкого взаимодействия. Эти флуктуации возникают в результате внутримолекулярных и межмолекулярных физико-химических процессов [15, с. 309; 113, p. 45; 114].

Анализ ширины линий в спектрах ЭПР позволяет исследовать кинетику радикалов и предоставляет ценную информацию об их свойствах. Эти свойства включают ограниченное вращение отдельных групп, конформационные переходы, взаимодействия внутри анион-радикальных ионных пар, эффекты сольватации растворителем и различные другие [15, с. 321; 105, с. 391; 111, с. 209; 112, p. 39; 113, p. 45; 114, с. 55].

Для объяснения эффекта чередующейся ширины линии в спектрах ЭПР используются три основных теоретических подхода. Это метод модифицированных уравнений Ф. Блоха, метод релаксационной матрицы и метод матрицы плотности [15, с. 208; 105, с. 214; 111, с. 432; 112, p. 41; 113, p. 112; 114, с. 111]. В данной работе рассмотрен первый подход, который наглядно и точно описывает процессы релаксации в системах с обменом и был применен для анализа наших данных.

Различные причины расширения линий имеют разную природу. Ширина линий особенно чувствительна к движениям парамагнитных частиц, включая таутомерные превращения и обменные химические реакции. Эти процессы главным образом влияют на парамагнитную релаксацию, которая напрямую определяет ширину линий [15, с. 215; 105, с. 243; 111, с. 433; 112, p. 34; 113, p. 51; 114, с. 66; 115]. Чтобы связать характеристики релаксации со скоростью данного химического процесса, необходимо сначала решить систему феноменологических уравнений. Эти уравнения были первоначально сформулированы Феликсом Блохом для описания коллективного поведения большого числа ядерных спинов [105, с. 121; 111, с. 432; 112, p. 40; 113, p. 43]. Фундаментальные концепции и выводы, полученные этим методом, могут быть применены и к системам электронных спинов.

Рассмотрим образец, содержащий парамагнитные частицы с фиксированным магнитным моментом $\vec{\mu}$. По определению, намагниченность образца представляет собой векторную сумму магнитных моментов на единицу объема.

$$\vec{M} = \sum_{n} \vec{\mu}_k \qquad (18)$$

Состояние макроскопического вектора намагниченности описывается с использованием системы дифференциальных уравнений. Эти уравнения учитывают взаимодействие компонент вектора как со статическим ($\vec{H}_0$), так и с высокочастотным ($\vec{H}_1$) магнитным полем, а также эффекты продольной и

поперечной релаксации [15, с. 436; 105, с. 76; 111, с. 453; 112, p. 38; 113, p. 53; 114, с. 78]. Решение этих уравнений значительно упрощается при использовании системы координат, вращающейся вокруг оси z с частотой переменного поля ω. Часто удобно ввести комплексную намагниченность: G = $M_x + iM_y$, обычно выражаемую как: G = u+iv, где u = Mx, v= My. В этом представлении уравнение для комплексной намагниченности принимает следующий вид:

$$\frac{dG}{dt} + \left[\frac{1}{T_2} - i(\omega_0 - \omega)\right] G = i\gamma H_1 M_0 \tag{20}$$

где ω_0 представляет собой резонансную частоту;

T_2 соответствует времени поперечной релаксации компонент M_x и M_γ, а M_0 обозначает равновесную намагниченность. Когда система включает несколько типов спинов, уравнение (21) может применяться отдельно к каждой спиновой системе. Например, если образец содержит два типа радикалов, А и В, необходимо составить отдельную пару уравнений для описания намагниченности каждого типа радикалов:

$$\frac{dG_A}{dt} + \alpha_A G_A = -i\gamma H_1 M_{0A} \tag{21}$$

$$\frac{dG_B}{dt} + \alpha_B G_B = -i\gamma H_1 M_{0B} \quad , \tag{22}$$

где $\alpha_A = T_{2A}^{-1} - i(\omega_A - \omega)$;

$\alpha_B = T_{2B}^{-1} - i(\omega_B - \omega)$ - мольные доли радикалов А и В, а $\omega_B = \frac{g_B \beta_e H_0}{\hbar}$ - их резонансные частоты в спектрах ЭПР.

Предположим что между частицами А и В происходит химический обмен. Когда радикал переходит из состояния А в состоянии В намагниченность системы А уменьшается, одновременно намагниченность системы в увеличивается. Если происходит обратный переход изменения идут в противоположном направлении. Для описания влияния обмена на намагниченность Мак-Коннел предложил модифицированную форму уравнений Блоха. Эти уравнения явно включают члены, учитывающие изменения намагниченности, возникающие в результате обменных процессов [15, с. 435; 105, с. 214; 111, с. 453; 112, p. 36; 113, p. 53; 114, с. 79]:

$$\frac{dG_A}{dt} + \alpha_A G_A = -i\gamma H_1 M_{0A} + \tau_B^{-1} G_B - \tau_A^{-1} G_A \tag{23}$$

$$\frac{dG_B}{dt} + \alpha_B G_B = -i\gamma H_1 M_{0B} + \tau_A^{-1} G_A - \tau_B^{-1} G_B \, , \tag{24}$$

где $\tau_а$ и $\tau_в$ – времена жизни форм А и В соответственно.

Теперь перейдем к решению уравнений (23) и (24). В экспериментах ЭПР основной интерес представляет стационарный отклик системы. Поэтому при решении этих уравнений целесообразно предположить, что система находится в стационарном режиме:

$$\frac{dG_A}{dt} = \frac{dG_B}{dt} = 0 \tag{25}$$

Введём дополнительные обозначения. Пусть вероятности нахождения радикала в формах A и B равны p_A и $p_в$ соответственно. При этом, учитывая, что $M_{0A} = p_A M_0$ и $M_{ов} = p_в M_0$ для полной комплексной намагниченности $G = G_A + G_B$, получаем следующее выражение:

$$G = -i\gamma H_1 M_0 \frac{\tau_A + \tau_B + \tau_A \tau_B \left(\alpha_A p_A + \alpha_B p_B\right)}{\left(1+\alpha_A \tau_A\right)\left(1+\alpha_B \tau_B\right) - 1} \tag{26}$$

Смысл уравнений (23)–(26) заключается в том, что их анализ позволяет связать ширину спектральной линии со скоростью обменных процессов. В общем случае выделяют три режима обмена.

Медленный обмен. Когда скорости обмена частиц A и B значительно меньше разницы между их резонансными частотами, спектр отображает два независимых сигнала на частотах ω_A и ω_B. Если частота приложенного переменного поля близка к ω_A, вклад от частицы G_B становится пренебрежимо малым. В этих условиях уравнение (23) можно упростить, получив следующее выражение:

$$G \approx G_A = -i\gamma H_1 M_0 \frac{p_A \tau_A}{1+\alpha_A \tau_A} \tag{27}$$

Из этого соотношения можно вывести выражение для мнимой составляющей комплексной намагниченности. Интенсивность резонансного поглощения прямо пропорциональна этой мнимой части:

$$v = -\gamma H_1 M_0 \frac{p_A T_{2A}^{'}}{1+\left(T_{2A}^{'}\right)^2 \left(\omega_A - \omega\right)^2} \tag{28}$$

Выражение (20) характеризует профиль линии поглощения. Эта линия центрирована на соответствующей резонансной частоте ω_A, а ее ширина равна:

$$T_{2A}^{'-1} = T_{2A}^{-1} + \tau^{-1} \tag{29}$$

Таким образом, если известна собственная ширина линии радикала A в отсутствие обмена (т.е. без вклада члена T_{2A}^{-1}, связанного с обменом), скорость

обмена можно оценить по экспериментально наблюдаемой эффективной ширине линии. Аналогичное соотношение применимо и к форме В.

Быстрый обмен. Режим быстрого обмена характеризуется очень короткими временами жизни частиц А и В $\tau^{-1} \geq \omega_A - \omega_B$. В этих условиях уравнение (26) можно упростить и переписать в следующей форме:

$$G = -i\gamma H_1 M_0 \frac{\tau_A + \tau_B}{\alpha_A \tau_A + \alpha_B \tau_B} \tag{30}$$

Ширина линии ($T_2^{'-1}$), расположенной согласно мнимой части ν:

$$\nu = -\gamma H_1 M_0 \frac{T_2^{'}}{1 + T_2^{'2}\left(p_A\omega_A + p_B\omega_B - \omega\right)} \tag{31}$$

на средней частоте $\tilde{\omega} = p_A\omega_A + p_B\omega_B$ описывается уравнением:

$$\frac{1}{T_2^{'}} = \frac{p_A}{T_{2A}} + \frac{p_B}{T_{2B}} + p_A^2 p_B^2 (\omega_A - \omega_B)^2 (\tau_A + \tau_B) \tag{32}$$

Промежуточный обмен. Данный тип обмена возникает, когда скорости обмена сравнимы с разностью резонансных частот $\tau^{-1} \approx \omega_A - \omega_B$. В этом случае две компоненты спектра начинают сливаться в одну. Частоту обмена можно оценить по эффективной разности резонансных частот двух ЭПР-сигналов Δω с помощью следующего выражения [15, с. 243; 105, с. 236; 111, с. 465; 112, p. 40; 113, p. 47; 114, с. 78]:

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega_A - \omega_B}{\sqrt{2}} \left[1 - \left(\frac{\Delta\omega}{\omega_A - \omega_B} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad , \tag{33}$$

где $\omega_A - \omega_B$ - расстояние между обменивающимися линиями в отсутствие обмена.

Выводы, сформулированные Ф. Блохом для двух равновесных состояний, А и В, и выраженные в уравнениях (21)–(32), применимы к широкому диапазону спектров ЭПР парамагнитных частиц, участвующих в химических реакциях [105, с. 55; 111, с. 453]. Эти соотношения применимы к простым системам с двумя состояниями и для более сложных парамагнитных процессов. Анализ формы линии поглощения ЭПР спектра свободных радикалов, а также их положение в магнитном поле позволяет получить важную информацию. То есть можно определить кинетические параметры исследуемой парамагнитной системы.

Позднее теория Блоха была адаптирована для использования в вычислительных задачах. В частности, она была реализована на языке Фортран К. Ченом и Н. Хиротой. Этот подход был далее обобщен для обеспечения

компьютерного моделирования кинетических процессов в растворах, содержащих свободные радикалы различных типов [111, с. 639].

2.4 Математическое описание динамических ЭПР-спектров спиновых зондов на основе семихинонных радикалов

Квантовая теория изменение ширины линии сверхтонкой структуры ЭПР спектра свободных радикалов, описанная в разделе 2.3 позволяет рассчитывать скорости быстрых химических процессов. Это делается с помощью специальных рабочих формул для парамагнитных систем. Однако в эксперименте часто сложно точно измерить магнитно-резонансные параметры, особенно это касается констант сверхтонкого взаимодействия ЭПР спектра радикалов. В таких случаях более удобным становится компьютерная моделирование динамических ЭПР спектров, который позволяет настраивать спектральные и временные параметры в вычислительной модели. При уточнении этих параметров можно добиться совпадения между расчётным и экспериментальным спектром ЭПР. Подробное применение модифицированных уравнений Блоха для определения кинетических параметров быстрых внутри и межмолекулярных процессов по динамическим ЭПР спектрам было описано К. Ченом и Н. Хиротой. Они также представили основную программу на языке Фортран-IV, разработанную для этих расчетов. Эта работа опубликована в томе «Методы изучения быстрых реакций» под редакцией Г. Хэммиса [111, с. 654].

Поведение группы спинов в магнитном поле описывается уравнением Блоха, представляющим собой уравнение движения вектора объемной намагниченности. Оно включает две части: одна описывает прецессионное движение вектора намагниченности, а другая – его релаксацию до значения, соответствующего тепловому равновесию:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma_e \{M * (H_0 + H_1)\} - \frac{iM_x + jM_y}{T_2} - \frac{k(M_z - M_0)}{T_1} \qquad (34)$$

где H_0 – приложенное постоянное магнитное поле;

H_1 – переменное магнитное поле, перпендикулярное H_0;

z – направление магнитного поля H_0;

k – единичный вектор в направлении z;

T_1 и T_2 – времена релаксации, с которыми x-, y- и z-компоненты вектора намагниченности релаксируют до своих значений при тепловом равновесии.

Более удобно компоненты намагниченности представить во вращающейся системе координат как u и v, определяя комплексную намагниченность G как G = u + iv. Используя G, перепишем уравнение в виде:

$$\frac{dG}{dt} + \left[\frac{1}{T_2} + i(\omega - \omega_0)\right] = -i\gamma_e H_1 M_z, \qquad (35)$$

где $\omega_0=\gamma_e H_0$. Сигнал поглощения ЭПР выражается мнимой частью G:

$$I(\omega) \infty \mathrm{Im}(G) \tag{36}$$

В реагирующей системе часто присутствуют несколько типов частиц, которые могут превращаться друг в друга. Для анализа спектров ЭПР таких систем с использованием модифицированных уравнений Блоха необходимо сначала определить намагниченность неспаренных электронов в различных локальных средах, обозначенных здесь как A_j. Каждый электрон в данной среде A дополнительно описывается квантовым состоянием, индексированным как j. Таким образом, общая намагниченность, то есть множество всех возможных состояний системы может быть представлено как:

$$G = \sum_{Aj} G_{Aj} \tag{37}$$

В отсутствие реакции для каждого G_{Aj} можно записать уравнение Блоха:

$$\frac{dG_{Aj}}{dt} + \alpha_{Aj} G_{Aj} = -i\gamma_e H_1 M_0 P_{Aj}\,, \tag{38}$$

где α_{Aj} определятся как $\alpha_{Aj} = 1/T_{2Aj} + i(\omega - \omega_{Aj})$. В этом выражении T_{2Aj} – время поперечной релаксации электрона в точке Aj, ω_{Aj} – резонансная частота, соответствующая этой точке, а P_{Aj} представляет собой равновесную долю электронов в положениях Aj. Решение уравнения (38) дается уравнением (39):

$$G_j(t) = -\frac{i\gamma_e H_1 M_0 P_j}{\alpha_j}\left\{1 - e^{-\alpha_j t}\right\} + G_j(0) e^{-\alpha_j t} \tag{39}$$

Метод, разработанный Гутовским, Мак-Коллом и Сликтером, известный как метод ГМС, основан на уравнении (39) [116]. В этом подходе средняя намагниченность в данном месте Aj получается путем усреднения $G_{Aj}(t)$ по распределению времени пребывания электронов в этом месте:

$$\overline{G}_{Aj} = -\frac{i\gamma_e H_1 M_0 P_{Aj} \tau_{Aj}}{1 + \alpha_{Aj}\tau_{Aj}} + \frac{G_{Aj}(0)}{1 + \alpha_{Aj}\tau_{Aj}} \tag{40}$$

Истинное значение $\overline{G}_{Aj}$ получается усреднением по всем начальным состояниям:

$$\left\langle \overline{G}_{Aj} \right\rangle = -\frac{i\gamma_e H_1 M_0 P_{Aj} \tau_{Aj}}{1 + \alpha_{Aj}\tau_{Aj}} + \frac{\left\langle G_{Aj}(0) \right\rangle}{1 + \alpha_{Aj}\tau_{Aj}} \tag{41}$$

Общая намагниченность системы выглядит теперь как:

$$\langle \overline{G} \rangle = \sum_{Aj} \langle \overline{G}_{Aj} \rangle \tag{42}$$

Сигнал ЭПР-поглощения выражается через мнимую часть $\langle \overline{G}_{Aj} \rangle$. Для получения явных выражений для $\langle \overline{G}_{Aj} \rangle$ и $\langle \overline{G}_{Aj}(0) \rangle$ удобно классифицировать реакции по типам. Наибольший интерес для описания процессов в семихинонных радикалах представляет тип I, который характерен для реакций, при которых изменяется окружение электрона A, но квантовые состояния ядра j остаются неизменными. Примерами таких процессов являются заторможенное вращение, конформационные переходы, миграция катиона и другие.

Электрон может переходить из состояния B в состояние A. Величина $<G_A(0)>$ определяется исходным состоянием системы и вычисляется как полное среднее по G_B, предполагая, что состояние B переходит в состояние A в момент времени t = 0. Для анализа используется приближение стационарного состояния:

$$\frac{\langle G_A(0) \rangle}{\tau_A} = \sum_{B(B \neq A)} \frac{\langle \overline{G}_B \rangle}{\tau_{B \to A}}, \tag{43}$$

где $1/\tau_{B \to A}$ – средняя скорость перехода B в A. Совместное использование уравнений (41) и (43) приводит к следующему выражению для $<G_A>$:

$$\alpha_A \langle \overline{G}_A \rangle = -i\gamma_e H_1 M_0 P_A - \frac{\langle \overline{G}_A \rangle}{\tau_A} + \sum_{B(B \neq A)} \frac{\langle \overline{G}_B \rangle}{\tau_{B \to A}} \tag{44}$$

Уравнение (44) БЫЛО ВЫВЕДЕНО методом Мак-Коннела в работе [117]. Скорость переноса намагниченности в состояние A. Из A за счет химических процессов выражается как $\sum_{B(B \neq A)} \frac{\langle \overline{G}_B \rangle}{\tau_{B \to A}}$. ($\langle \overline{G}_A \rangle$ растет за счет процесса B→A) и $-\frac{\langle \overline{G}_A \rangle}{\tau_A}$ ($\langle \overline{G}_A \rangle$ уменьшается за счет процесса A→B). Эти члены добавляются в уравнение Блоха (38), которое при условии медленного прохождения $d\frac{\langle \overline{G}_A \rangle}{dt} = 0$ приводит к уравнению (44).

Уравнение (44) было использовано в работе [118] для анализа внутримолекулярной миграции катиона в 2,5-ди-*трет*-бутил-бензосемихиноне, в котором имеются лишь две константы СТС (a_{I} и a_{II}). Обмен катиона описывается схемой:

$$A \underset{R}{\overset{R}{\rightleftharpoons}} B \tag{45}$$

$$\langle \overline{G} \rangle = \langle \overline{G}_A \rangle + \langle \overline{G}_B \rangle = -\frac{1}{2} i \gamma_e H_1 M_0 \frac{(\alpha_A + 2R) + (\alpha_B + 2R)}{(\alpha_A + 2R)(\alpha_B + 2R) - R(\alpha_A + 2R) - R(\alpha_B + 2R)} \tag{46}$$

где $\langle \overline{G} \rangle, \langle \overline{G}_A \rangle, \langle \overline{G}_B \rangle$ – комплексные намагниченности общей системы и частиц A и B;

γ_e – гиромагнитное соотношение электрона;

H_1 – переменное магнитное поле;

M_0 – равновесная намагниченность;

α_A, α_B – мольные доли частиц A и B, определяемые как

$\alpha_A = \frac{1}{T_2} + i(\omega - \omega_A)$, $\alpha_B = \frac{1}{T_2} + i(\omega - \omega_B)$;

R – скорость процесса, $R = \frac{1}{\tau}$, τ – среднее время жизни состояния;

T_2 – время поперечной релаксации;

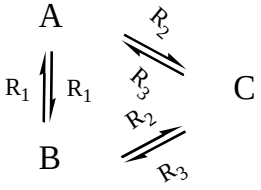
ω, ω_A, ω_B – частота излучения и резонансные частоты частиц A и B.

Обменные реакции с молекулами растворителя, переходы между различными конформационными изомерами и ионными парами, и внутримолекулярную миграцию катиона можно представить схемой (47):

$$A \underset{R_2}{\overset{R_1}{\rightleftharpoons}} B \tag{47}$$

$$\langle \overline{G} \rangle = \langle \overline{G}_A \rangle + \langle \overline{G}_B \rangle = -i \gamma_e H_1 M_0 \frac{\left[R_2 (\alpha_A + R_1 + R_2)^{-1} + R_1 (\alpha_B + R_1 + R_2)^{-1}\right]}{(R_1 + R_2)\left[1 - R_2 (\alpha_A + R_1 + R_2)^{-1} - R_1 (\alpha_B + R_1 + R_2)^{-1}\right]} \tag{48}$$

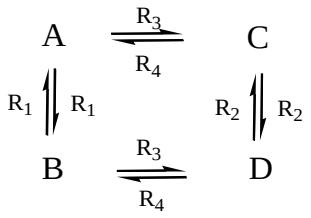
Заторможенное вращение и внутримолекулярная таутомерия, в том числе и миграция катиона, включающая диссоциацию, описываются схемой (48):



(49)

$$\langle \overline{G} \rangle = \langle \overline{G}_A \rangle + \langle \overline{G}_B \rangle + \langle \overline{G}_C \rangle =$$
$$-i \gamma_e H_1 M_0 \frac{\left(R_3 \left(G_A^{-1} + G_B^{-1}\right)\right) + R_2 G_C^{-1} + (2R_3 - R_1) R_2 G_C^{-1} \left(G_A^{-1} + G_B^{-1}\right)}{(R_2 + 2R_3)\left[1 - R_2 \left(G_A^{-1} + G_B^{-1}\right) - R_2 R_3 G_C^{-1} \left(G_A^{-1} + G_B^{-1}\right)\right]} \tag{50}$$

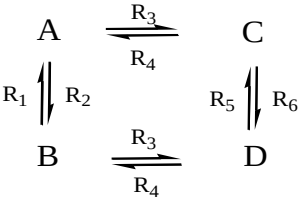
Перенос протона и обмен протона внутримолекулярных процессов в семихинонных радикалах могут быть представлены схемами (51) и (53). Данные схемы применимы для описания вырожденной и невырожденной таутомерии в радикалах:



(51)

$$\begin{cases} 0 = -\langle G_A \rangle (\alpha_A + R_1 + R_3) + \langle G_B \rangle R_2 + \langle G_C \rangle R_4 - i\gamma_e H_1 M_0 P_A \\ 0 = -\langle G_B \rangle (\alpha_B + R_2 + R_3) + \langle G_A \rangle R_1 + \langle G_D \rangle R_4 - i\gamma_e H_1 M_0 P_B \\ 0 = -\langle G_C \rangle (\alpha_C + R_2 + R_4) + \langle G_A \rangle R_3 + \langle G_D \rangle R_1 - i\gamma_e H_1 M_0 P_C \\ 0 = -\langle G_D \rangle (\alpha_D + R_1 + R_4) + \langle G_B \rangle R_3 + \langle G_C \rangle R_2 - i\gamma_e H_1 M_0 P_D \end{cases}$$

$$\langle \bar{G} \rangle = \langle \bar{G}_A \rangle + \langle \bar{G}_B \rangle + \langle \bar{G}_C \rangle + \langle \bar{G}_D \rangle \qquad (52)$$



(53)

$$\begin{cases} 0 = -\langle G_A \rangle (\alpha_A + R_1 + R_3) + \langle G_B \rangle R_2 + \langle G_C \rangle R_4 - i\gamma_e H_1 M_0 P_A \\ 0 = -\langle G_B \rangle (\alpha_B + R_2 + R_3) + \langle G_A \rangle R_1 + \langle G_D \rangle R_4 - i\gamma_e H_1 M_0 P_B \\ 0 = -\langle G_C \rangle (\alpha_C + R_5 + R_4) + \langle G_A \rangle R_3 + \langle G_D \rangle R_5 - i\gamma_e H_1 M_0 P_C \\ 0 = -\langle G_D \rangle (\alpha_D + R_6 + R_4) + \langle G_B \rangle R_3 + \langle G_C \rangle R_6 - i\gamma_e H_1 M_0 P_D \end{cases}$$

$$\langle \bar{G} \rangle = \langle \bar{G}_A \rangle + \langle \bar{G}_B \rangle + \langle \bar{G}_C \rangle + \langle \bar{G}_D \rangle \qquad (54)$$

Движение группы спинов в магнитном поле описывается уравнением Блоха, представляющим собой уравнение для вектора объемной намагниченности:

$$\langle \bar{G} \rangle = \sum_j \langle G_j \rangle = \sum_j \frac{-i\gamma_e H_1 M_0 P_j \tau_j}{1 + \alpha_j \tau_j} + \sum_j \frac{\langle G_j(0) \rangle}{1 + \alpha_j \tau_j} \qquad (55)$$

Все приведенные выше схемы и уравнения были применимы при создании программ на языке Фортран для моделирования внутримолекулярных и межмолекулярных процессов с участием различных типов семихинонных

радикалов в неводных средах [23, p. 57-64; 31, p. 47-49; 37, с. 160-166; 53, с. 35-40; 54, с. 69-75; 119-125].

Для разработки, тестирования и верификации созданных программ использовалась среда PGI Visual Fortran [111, с. 699]. Блок-схема рабочей программы приведена на рисунке 12.



Рисунок 12 – Схема работы программы для расчета теоретического ЭПР-спектра радикала и его сравнения с экспериментальными данными в различных процессах

Блок ввода данных отвечает за начальную настройку расчёта: сюда заносят параметры радикала и кинетические характеристики реакции. В этом же окне можно подключить уже полученные экспериментальные ЭПР-спектры, чтобы дальше работать не «вслепую», а сразу с реальными данными системы.

Основной блок выполняет сам расчёт теоретического ЭПР-спектра на основе уравнений Ф. Блоха. Здесь формируется модель сигнала и его поведение в зависимости от заданных кинетических параметров.

Графический блок нужен для прямого сравнения теории и эксперимента. На экране одновременно отображаются рассчитанный и экспериментальный

спектры, что позволяет сразу видеть расхождения и при необходимости корректировать параметры реакции.

Блок статистической обработки используется для уточнения кинетических параметров -расчёт ведётся методом наименьших квадратов, что позволяет снизить отклонения между моделью и экспериментом.

Блок вывода собирает итоговые результаты: рассчитываются и отображаются кинетические и термодинамические характеристики процесса в удобном виде для дальнейшего анализа.

2.5 Использованные объекты

ЭПР-спектры регистрировались с использованием спектрометра РЭ-1306 (X-диапазон) с модуляцией 100 кГц. Температура контролировалась с помощью системы охлаждения азотом и отслеживалась с использованием температурного контроллера в диапазоне 200–400 K с точностью ±0,5 K. Данные ЭПР-спектров передавались на компьютер для дальнейшего анализа с использованием специально разработанного аналого-цифрового преобразователя. Теоретические ЭПР-спектры рассчитывались с использованием модифицированной программы ESREXCHANG, который был разработан в нашей лаборатории. Эта программа реализует модель четырехцентрового обмена, основанную на модифицированных уравнениях Блоха.

Входными данными для программы являются скорости внутри- и межмолекулярных обменных процессов, ширина линии в отсутствии обмена, параметры магнитного резонанса радикала и константы сверхтонкого взаимодействия. Выходные параметры программы включают кинетические и термодинамические характеристики процесса, такие как константа скорости реакции, энергия активации, энтальпия и энтропия активации, полученные с использованием метода наименьших квадратов.

Программа написана на языке Фортранс использованием программного пакета Visual Studio 2019.

N-фенилантраниловую кислоту ($C_{13}H_{11}NO_2$, T_m = 182-183^{0}C) очищали перекристаллизацией кислоты из этанола [121, с. 340-342].

3,6-ди-*трет*-бутил-о-бензохинон ($C_{14}H_{20}O_2$) и 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехол ($C_{14}H_{22}O_2$) очищали перекристаллизацией из тетрагидрофурана.

В среде толуола под вакуумом были получены 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксильные радикалы растворением смеси 3,6-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона и 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина. Толуол перед использованием сушили по стандартным процедурам.

Методом перекристаллизации из тетрагидрофурана очищен 3,6-ди-*трет*-бутилциклогекса-3,5-диен-1,2-дион (3,6-ди-*трет*-бутил-о-бензохинон) (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, чистота >98%) и 3,6-ди-*трет*-бутилбензол-1,2-диол (3,6-ди-*трет*-бутилкатехол) (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского) РАН, чистота >98%).

Толуол был очищен перегонкой при атмосферном давлении над гидроксидом натрия (ЗАО «Экос-1», чистота >98%).

2-аминогексановая и 6-аминогексановая кислоты (AppliChem GmbH), использовали без дополнительной очистки, поскольку их чистота превышала 99%. Аминокислоты перед использованием помещали в эксикатор на 48 часов [126].

Щавелевую кислоту перекристаллизовывали из дистиллированной воды и сушили в вакууме над H_2SO_4.

Малеиновую кислоту перекристаллизовывали из ацетона и сушили при температуре 100°C.

Янтарная кислота промывалась диэтиловым эфиром, далее перекристаллизовывался из ацетона и сушилась в вакууме над концентрированной серной кислотой.

Глутаровую кислоту перекристаллизовывали из бензола и сушили в вакууме.

Адипиновую кислоту один раз перекристаллизовывали из горячей воды с добавлением небольшого количества животного угля, затем сушили при 120 °C в течение 2 часов, после чего снова перекристаллизовывали из ацетона и вновь сушили при 120 °C в течение 2 часов [127].

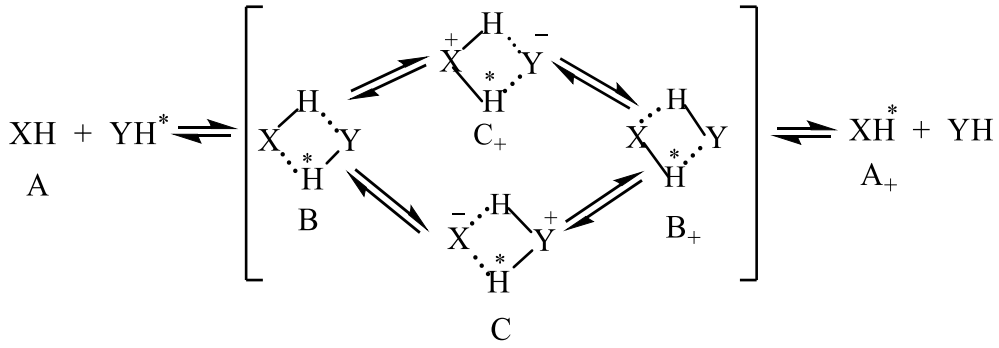
Квантово-химические расчёты были выполнены с использованием программы Firefly v. 8.2.0 [22] и программного обеспечения Gaussian 16, что обеспечило надёжную вычислительную основу для квантово-химического анализа исследуемых систем [18; 19, p. 3-200].

3 ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ДАННЫХ ЭПР И ОБСУЖДЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕНОСА ПРОТОНОВ

3.1 Спиновый зонд семихинонного типа и протолитическая способность некоторых аминов

3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксильный радикал действует как спиновый зонд, что объясняет его высокую информативность при изучении механизмов химических реакций [128-129].

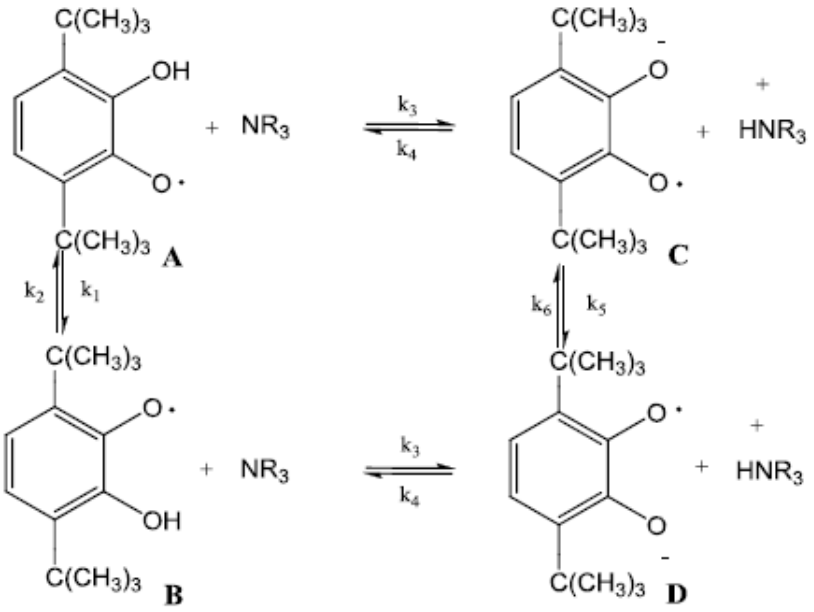
Межмолекулярный протонный обмен между спиновыми зондами и молекулами OH- или NH-кислот схематически представлено ниже (56). В схеме XH обозначает спиновый зонд, а YH соответствует OH- или NH-кислоте. Согласно этой схеме в неводных растворах органических кислот и оснований определенные методом ЭПР элементарные акты присутствуют в короткоживущих промежуточных соединениях. Эти промежуточные соединения представляют собой быстрые протолитические молекулярные и ионные комплексы, которые стабилизированы водородными связями типа B и C [119, с. 39-43].



(56)

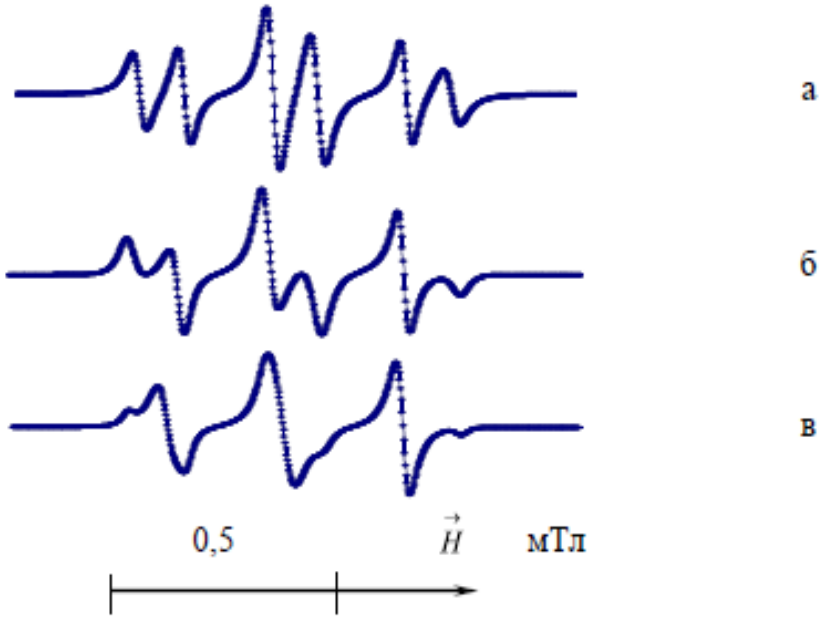
Среди семихиноновых радикалов 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил обладает самым простым и стабильным спектром ЭПР. За счет этих свойств его можно использовать в качестве спинового зонда. Используя этот радикал, можно определить кинетические параметры протолитических процессов для широкого спектра органических кислот, а также для первичных и вторичных оснований, включая как алифатические, так и ароматические амины [122, с. 167-173].

Межмолекулярный перенос протона от 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила к различным аминам можно схематически представить схемой (57) [130]. В которой частицы A, B, C и D соответствуют различным радикальным формам, каждая из которых характеризуется специфическими параметрами магнитного резонанса. Процесс A↔B представляет собой внутримолекулярную таутомерию нейтрального радикала с константами скорости k_1 и k_2. Процесс C↔D соответствует катионотропии внутри ионной пары, включающей анион-радикал, с константами скорости k_5 и k_6. Наконец, процессы A↔C и B↔D описывают общую двухканальную межмолекулярную реакцию переноса протона с соответствующими константами скорости k_3 и k_4.



(57)

Модифицированное уравнение Блоха было использовано для описания динамических процессов, которые наблюдаются в спектрах ЭПР радикала. Это уравнение реализована на языке программирования Фортран, который лежит в основе четырехпрыжковой модели. Модель применима к широкому диапазону процессов, охватывающих скорости от очень медленных до чрезвычайно быстрых [121, с. 340-344].



--- – эксперимент;: ♦♦♦ – теория

Рисунок 13 – Сравнение экспериментальных и расчётных ЭПР-спектров системы радикал I – ТДА ([ТДА] = 0,01 моль·л$^{-1}$) в толуоле при 263 К (а), 236 К (б) и 226 К (в)

На рисунке 13 представлены как экспериментальные, так и расчетные спектры ЭПР системы радикал I–ТДА в растворе толуола. При отщеплении протона от радикала I образуется контактная ионная пара, состоящая из семихинонного анион-радикала I и катиона аммония. Спектр ЭПР этой ионной пары демонстрирует триплет с соотношением интенсивностей линий сверхтонкой структуры 1:2:1 и константой сверхтонкого взаимодействия a_H = 0,335 мТл. Понижение температуры сдвигает равновесие реакции в сторону образования ионной пары.

Кинетические и термодинамические параметры межмолекулярного переноса протона для радикальных систем радикал I–ТДА и радикал I–ДАБ в растворе толуола, рассчитанные с использованием разработанной программы, представлены в таблице 2. Для сравнения также приведены соответствующие параметры, ранее полученные для триэтиламина (ТЭА) [131].

Таблица 2 – Кинетические и термодинамические параметры протонного переноса от радикала к аминам

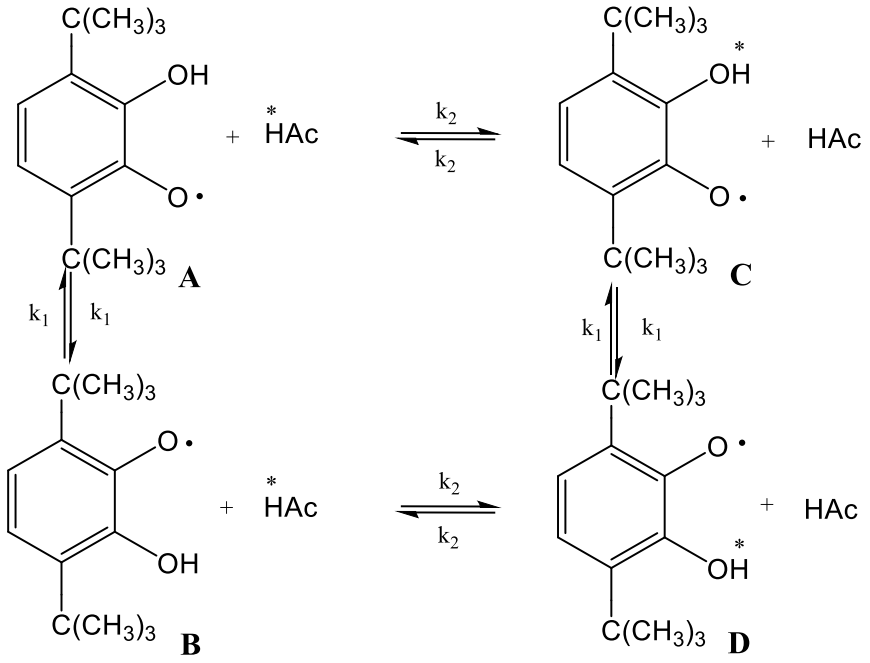
Амины	ТЭА триэтиламин	ТДА триэтилендиамин	ДАБ 1,4-диаминобутан
K_p(293K) л·моль$^{-1}$	9,7±2,0	5,3±1,1	9,3±1,1
-ΔH кДж·моль$^{-1}$	37,6±3,0	12,4±0,6	8,0±0,8
k_1 (293K) л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	(7,7±0,9)·10^8	(9,9±0,8)·10^8	(9,9±0,3)·10^8
E_1 кДж·моль$^{-1}$	10,5±6,0	1,5±0,6	22,3±1,7
k_{-1}(293K) с$^{-1}$	(8,7±1,0)·10^7	(1,9±1,4)·10^8	(8,5±0,3)·10^7
E_{-1} кДж·моль$^{-1}$	48,0±3,0	13,2±1,5	14,5±1,8
pKa	10,75	8,7	10,51

В таблице 2 показано, что полученные из смоделированных спектров ЭПР кинетические параметры прямой реакции сопоставимы с ранее опубликованными параметрами для триэтиламина. Последние были получены с использованием обычной методики, применимой только в условиях «промежуточного» обмена. Сравнение кинетики переноса протона для триэтиламина с кинетикой, определенной для исследованных в данной работе аминов, указывает на явную структурную зависимость. Скорость переноса протона сильно зависит от количества аминогрупп и от молекулярной архитектуры. Катионотропия при образованиях ионной пары системы семихинонного анион-радикала - катиона аммония приводит к характерным модификациям сверхтонкой структуры в спектре ЭПР. Следует отметить, что ионные пары 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила с объемными катионами демонстрируют медленную таутомерию по сравнению с триэтиламмониевыми соединениями. Этот процесс отражается в спектре ЭПР появлением особенностей, которые типичны для режима «медленного» обмена.

Описание аминов с помощью квантово-химических методов является сложной задачей. Это связано с тем, что в процессе образуется ион-радикальная пара, которая состоит из радикал-аниона и аммониевого катиона. Оба этих компонентов является заряженными частицами. Современные квантово-химические подходы обладают ограниченной чувствительностью к таким системам: они недостаточно корректно описывают распределение зарядов внутри ион-радикальных пар и особенности их взаимодействий. Поэтому исследования связанные с разработкой и применением методов моделирования ион-радикальных пар являются актуальными и перспективными.

3.2 ЭПР спектроскопические исследования дикарбоновых кислот

Межмолекулярный протонный обмен 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила с кислотами с учетом таутомерных превращений можно представить следующей схемой:



(58)

где A, B, C, D обозначают одинаковые формы радикала I, отличающиеся спином атома водорода [31, p. 47-49]. Предложенная схема соответствует четырехпрыжковой модели. В этой модели радикальные формы различаются положением атома водорода и распрåделением спиновой плотности. Межмолекулярный обмен протонов внутри комплексов происходит посредством водородных связей. Общий процесс можно представить как комбинацию двух связанных путей. Первый включает внутримолекулярную таутомерию в радикальной системе A ⇌ B (C ⇌ D). Второй соответствует межмолекулярному переносу протона между радикалом и кислотой, описываемому как (A ⇌ B) ⇌ (C ⇌ D). Скорость внутримолекулярной таутомерии превышает скорость минимум на порядок межмолекулярного обмена протонов.

Далее в работе представлены ЭПР-спектроскопические исследования протолитической способности некоторых дикарбоновых кислот различного

строения, таких как щавелевая, малеиновая, янтарная и адипиновая кислоты, в индифферентной среде толуола с использованием 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила [132]. Особый интерес к протолитической активности дикарбоновых кислот связан с наличием в молекулах двух одинаковых кислотных центров. Константы диссоциации дикарбоновых кислот выше чем у одноосновных кислот аналогичного строения. Это объясняется тем, что карбоксильные группы влияют друг на друга. Такое взаимодействие облегчает процесс диссоциации. Это связано с пространственным взаимодействием электронов двух карбоксильных групп, характерным для дикарбоновых кислот. Существенно то, что благодаря наличию в них двух COOH-групп они обладают уникальными координационными свойствами, позволяющие образовывать устойчивые хелатные комплексы с реагентами [133-135].

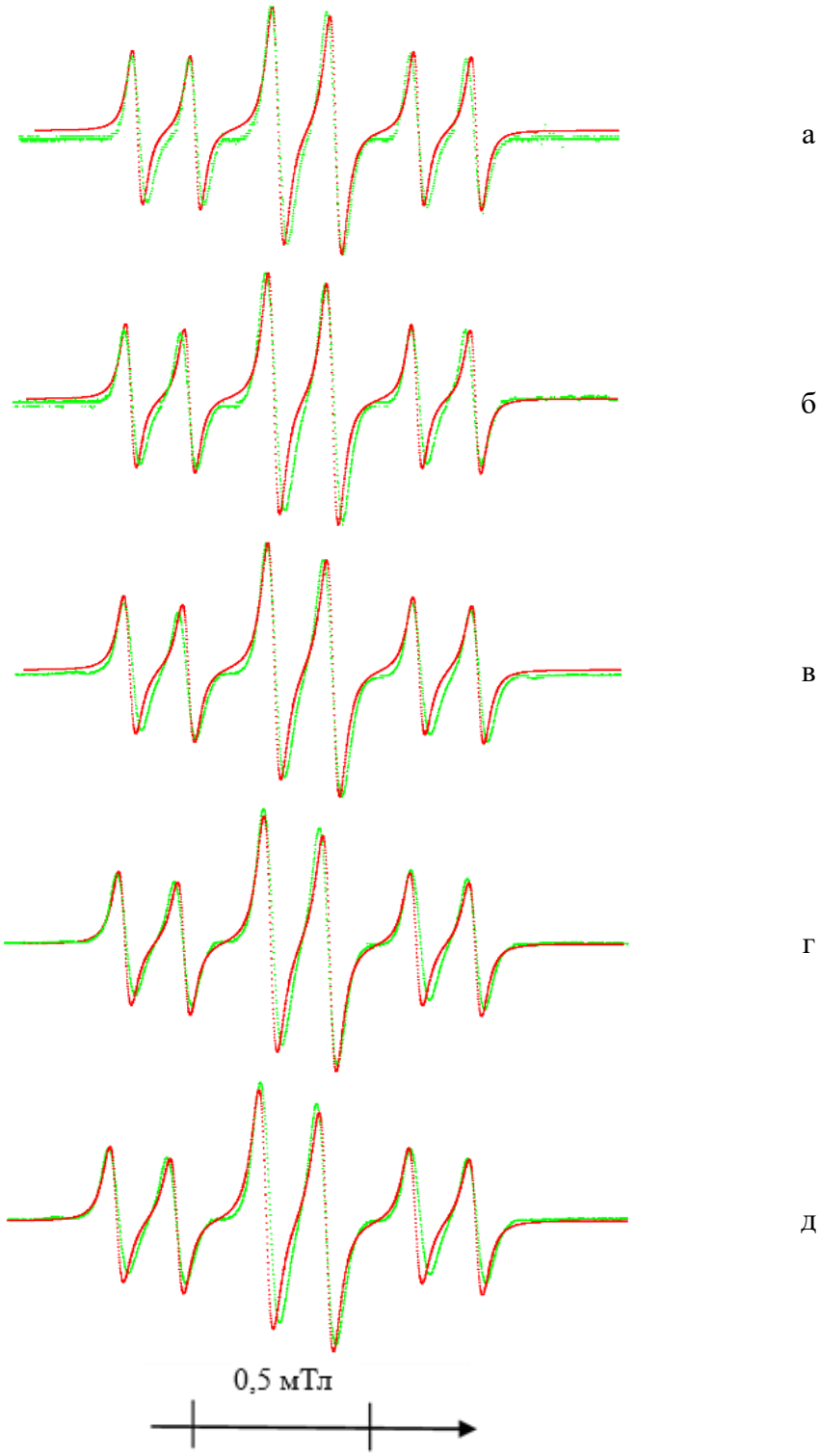
На рисунках 14, 15, 16, 17 представлены спектры ЭПР исследуемой системы радикал–дикарбоновые кислоты, полученные в растворе толуола.

Радикальный ЭПР спектр для щавелевой кислоты (рисунок 14) представляет собой триплет дублетов. Каждый компонент триплета (aH=0,392 мТл) обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с кольцевыми протонами и расщепляется на дублет (a_HOH=0,162 мТл) за счет протона OH-группы, который практически не изменяется в широком температурном диапазоне. Спектральная картина меняется при добавлении кислоты к толуольному раствору радикала и при нагревании системы. Характерное уширение дублетных линий радикала и уменьшение расщепления гидроксильных групп обусловлены межмолекулярным протонным обменом между радикалом и кислотой [23, с. 59-64; 53, h. 36-38; 54, p. 70-72].

Спектры ЭПР радикала для всех исследованных кислот получены в насыщенном толуольном растворе. Полученная спектральная картина позволила оценить кинетические параметры межмолекулярного протонного обмена для исследованных кислот. Кинетические параметры межмолекулярного протонного обмена 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксила с кислотами оценивали моделированием экспериментальных спектров с помощью программы на модифицированных уравнениях Блоха [121, с. 340-344; 122, с. 167-173]. Константу скорости протонного обмена между радикалом и кислотой оценивали как:

$$k_{обм} = \frac{1}{4}\frac{\nu_{обм}}{[HCOOH]} \quad [л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}], \qquad (59)$$

где $\nu_{обм}$ получается из модельных спектров, коэффициент 1/4 учитывает вероятность изменения спина протона в результате реакции уравнение (58).

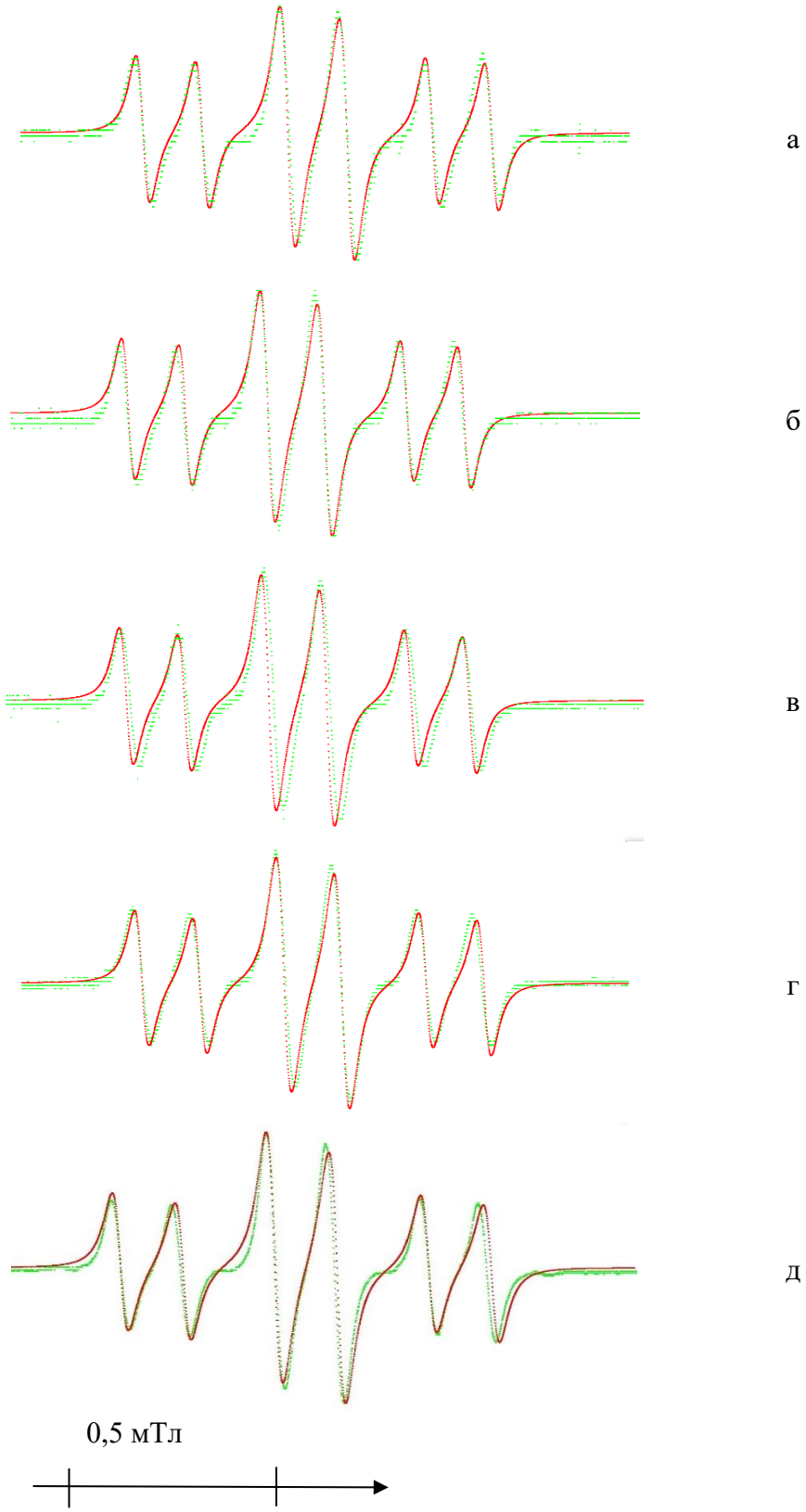


а – 295 К; б – 303 К; в – 321 К; г – 331 К; д – 341 К

Рисунок 14 - Экспериментальный (зеленый) и расчетный (красный) спектры ЭПР спинового зонда 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила в присутствии щавелевой кислоты при выбранных температурах

Примечания:

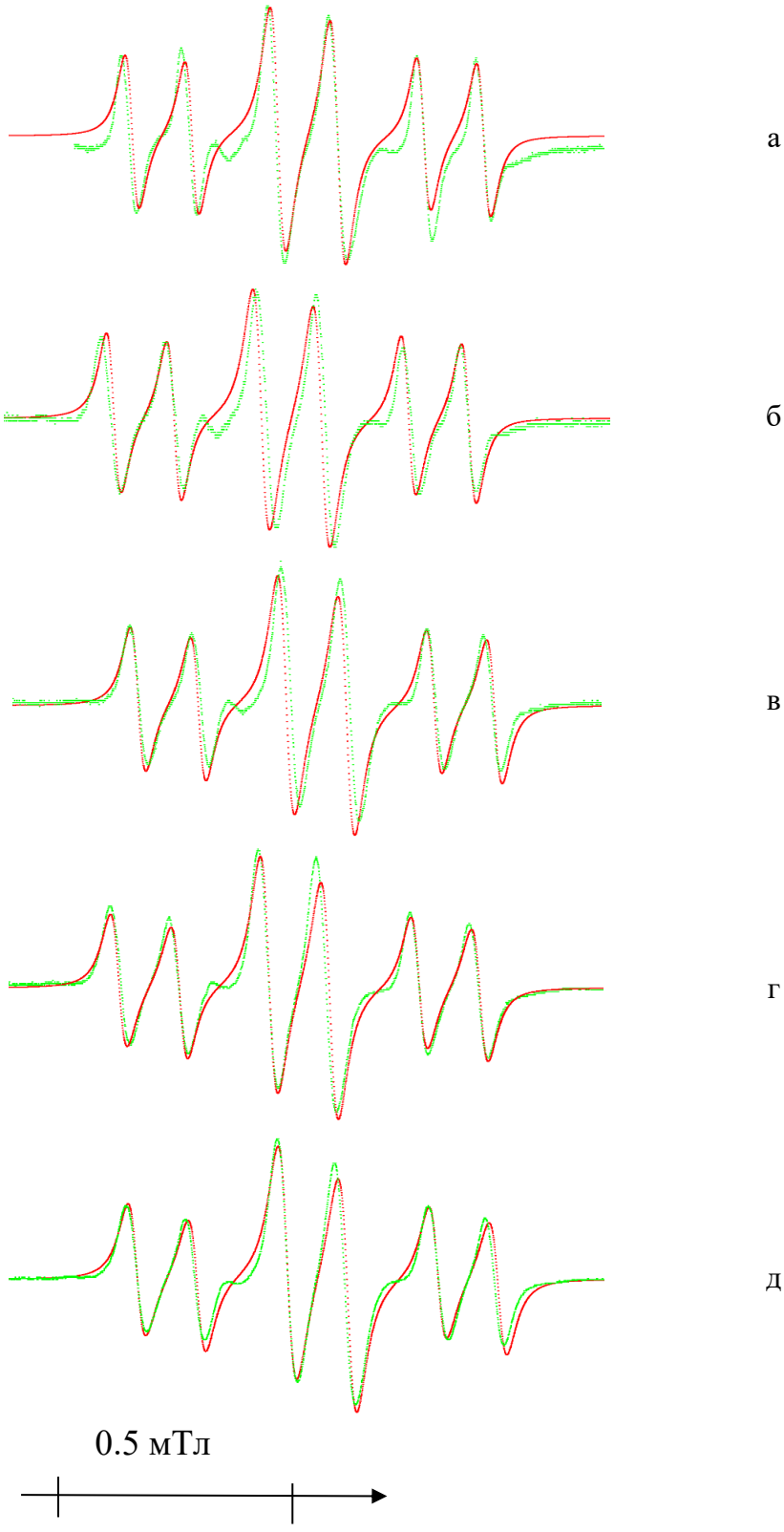
1. Концентрация щавелевой кислоты = 0,007 моль·л$^{-1}$.
2. Изменение константы с 1,62 на 1,48



а – 300 К; б – 305 К; в – 308 К; г – 315 К; д – 346 К

Рисунок 15 - Экспериментальный (зеленый) и расчетный (красный) спектры ЭПР спинового зонда 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила в присутствии янтарной кислоты при выбранных температурах

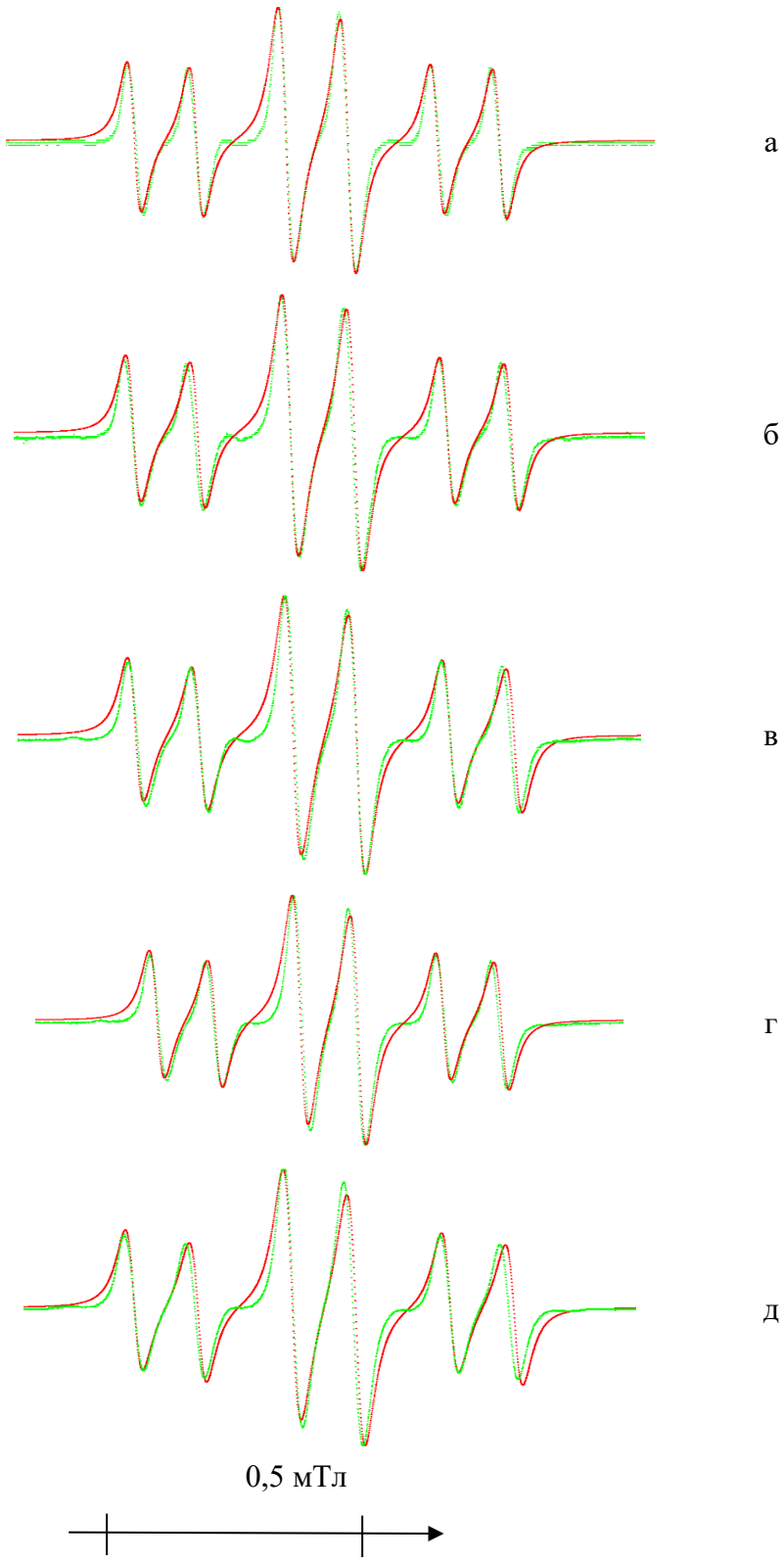
Примечание – Концентрация янтарной кислоты = 0,009 моль·л$^{-1}$



а – 282 К; б – 289 К; в – 300 К; г – 309 К; д – 319 К

Рисунок 16 - Экспериментальный (зеленый) и расчетный (красный) спектры ЭПР спинового зонда 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила в присутствии малеиновой кислоты при выбранных температурах

Примечание – Концентрация = 0,011 моль·л$^{-1}$



а – 303 К; б – 313 К; в – 321 К; г – 330 К; д – 340 К

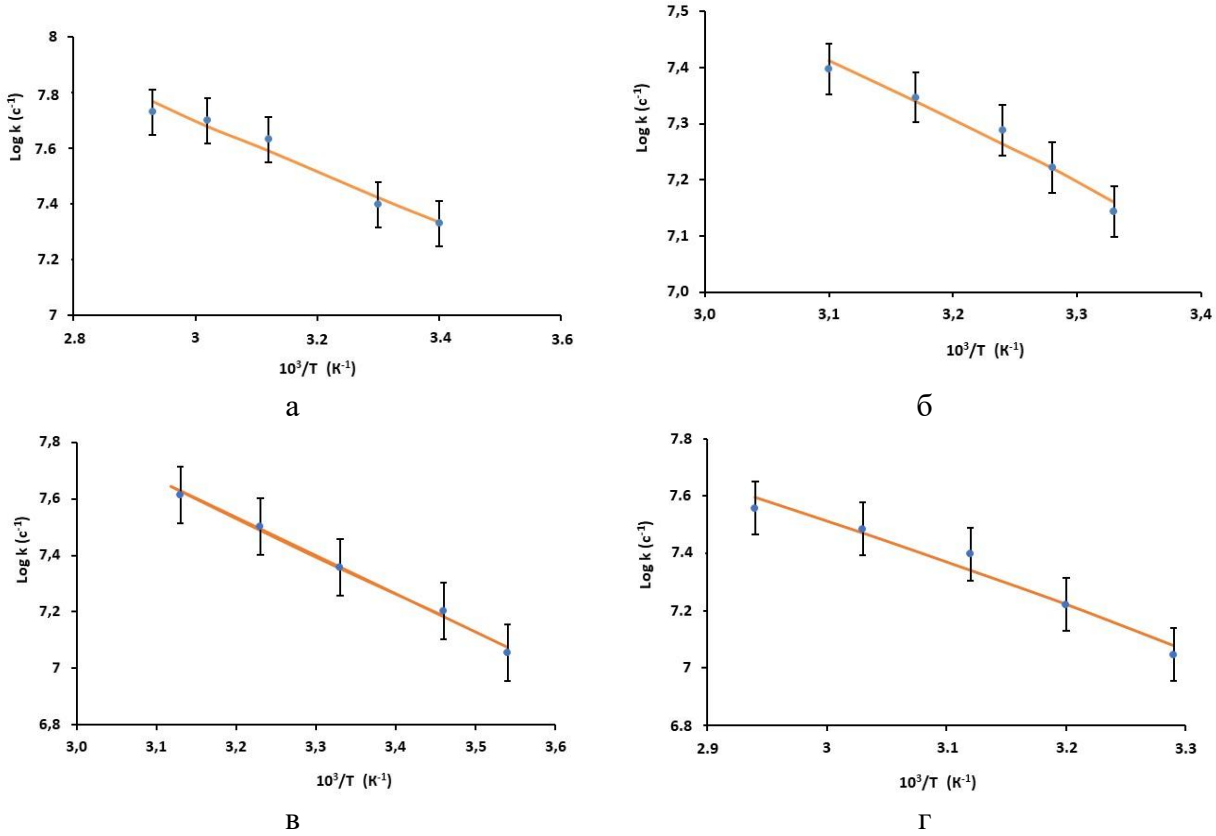
Рисунок 17 - Экспериментальный (зеленый) и расчетный (красный) спектры ЭПР спинового зонда 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила в присутствии адипиновой кислоты при выбранных температурах

Примечание – Концентрация = 0,009 моль·л$^{-1}$

Кинетические параметры исследованных кислот представлены в таблице 3. Аррениусовский график характеризуется линейной корреляцией между $\log k_{exch}$ и 1/T рисунок 18.

Таблица 3 - Кинетические параметры реакции быстрого межмолекулярного протонного обмена между радикалом и кислотами в растворе толуола

Кислоты	$k_{обм}$ (293K) л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	$k^{o}_{обм}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	E_a кДж·моль$^{-1}$	pK_a
Щавелевая	$(2,1\pm0,3)\cdot10^{7}$	$(2,7\pm0,2)\cdot10^{10}$	17,5±1,6	1,25 4,27
Янтарная	$(1,2\pm0,1)\cdot10^{7}$	$(7,6\pm0,6)\cdot10^{10}$	21,4±1,8	4,21 5,63
Малеиновая	$(1,8\pm0,1)\cdot10^{7}$	$(7,0\pm0,3)\cdot10^{11}$	25,8±1,0	1,94 6,22
Адипиновая	$(8,0\pm0,8)\cdot10^{6}$	$(8,7\pm0,8)\cdot10^{11}$	28,3±2,7	4,43 5,41



а – щавелевая кислота; б – янтарная кислота; в – малеиновая кислота; г – адипиновая кислота

Рисунок 18 - График Эйринга межмолекулярной константы скорости обмена радикала I с дикарбоновыми кислотами в толуоле

Погрешности на графиках Аррениуса представляют собой стандартную ошибку среднего (SE), указывая на точность оценки среднего значения и диапазон, в котором истинное значение, вероятно, находится с 95%-ной вероятностью (95% ДИ = x ± 1,96·SE).

Как видно из полученных данных (таблица 3), константа скорости межмолекулярного протонного обмена радикала с двухосновными кислотами

имеет величину порядка ~10^7 $с^{-1}$ и уменьшается с ростом углеродного скелета кислоты и одновременно наблюдается увеличение активационного барьера реакции в ряду рассмотренных кислот. Отличительной особенностью данного процесса при использовании четырехпрыжковой модели является то, что для протекания межмолекулярного протонного обмена скорость внутримолекулярной таутомерии (A $\rightleftharpoons$ B) и (C $\rightleftharpoons$ D), должна иметь величину порядка ~10^9 $с^{-1}$. Величина предэкспоненциального множителя ~10^{10} $с^{-1}$ для кислот одного гомологического ряда также имеет тенденцию к его росту.

Обнаружено корреляция между кинетическими и активационным параметрами и термодинамической кислотностью исследуемых кислот. Фактором, влияющим на кинетические параметры МПО, является низкая концентрация исследуемых кислот в толуоле, что связано с ограниченной растворимостью последних в толуоле. Низкая концентрация кислоты позволила исключить влияние сольватации радикалов и самоассоциации кислоты на межмолекулярный протонный обмен.

Разница в значениях энтропии активации $\Delta S^{\#}$ между малеиновой и янтарной кислотами объясняется специфическими структурными и электронными особенностями малеиновой кислоты, которые облегчают эффективную преорганизацию реагирующей системы. Двойная связь в малеиновой кислоте фиксирует карбоксильные группы в цис-конформации, которая способствует образованию стабильной внутримолекулярной водородной связи. Это приводит к жестко организованной геометрии, уже присутствующей в основном состоянии. Такая предварительная перестройка структуры уменьшает потерю энтропии, которая в противном случае возникла бы при образовании переходного комплекса. Этот комплекс нужен для одновременного двойного переноса протона. Кроме того, двойная связь влияет на распределение электронной плотности. Это происходит внутри карбоксильных групп, облегчая активацию протонного обмена.

Поэтому, несмотря на более высокий энтальпийный барьер, малеиновая кислота реагирует быстрее из-за ее внутренней структурной преорганизации.

Также небольшие значения предэкспоненциального множителя в параметрах Аррениуса (таблица 3) можно объяснить с помощью уравнения Эйринга. Это уравнение соответствует значительным значениям энтропийных активаций, необходимых для достижения переходного состояния комплекса со сложной структурой [136]

$$k_{\text{обм}} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\#}}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta H^{\#}}{RT} + \frac{\Delta S^{\#}}{R}\right) \quad (60)$$

Пользуясь уравнением Эйринга можно определить параметры активации процесса протонного обмена, которые представлены в таблице 4.

Данные (таблица 4) свидетельствуют о том, что межмолекулярный двухпротонный обмен практически не зависит от энергии активации Гиббса, и их значение в пределах погрешности не зависит от структуры кислоты. Он представляет собой эндотермический процесс, величина активации Гиббса

увеличивается с ростом длины цепи кислоты. По мере приближения системы к переходному состоянию порядок системы возрастает, о чем свидетельствует отрицательное значение $\Delta S^{\#}$. Это может быть связано с образованием циклического комплекса между реагентами. Однако эта тенденция снижается с увеличением роста углеродного состава кислоты (от щавелевой кислоты к адипиновой).

Таблица 4 - Параметры активации протонного обмена 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила кислотами. Растворитель – толуол

Кислоты	$\Delta G^{\#}$ кДж·моль$^{-1}$	$\Delta H^{\#}$ кДж·моль$^{-1}$	$\Delta S^{\#}$ Дж·К·моль$^{-1}$
Щавелевая	30,7±0,1	14,9±1,6	-53,9±0,1
Янтарная	32,6±1,9	18,8±1,9	-45,4±0,8
Малеиновая	31,1±0,1	23,3±1,0	-26,5±3,4
Адипиновая	33,0±3,6	25,6±2,7	-25,3±7,9

Уменьшение энтропии активации ($\Delta S^{\#}$) с увеличением размера кислоты можно объяснить несколькими молекулярными факторами, связанными с геометрией и динамикой молекул в переходном состоянии. Во-первых, по мере увеличения длины углеродной цепи дикарбоновых кислот увеличивается и конформационная гибкость молекулы в ее основном состоянии. В переходном состоянии для эффективного переноса протона нужна точная ориентация карбоксильных групп. Это ограничивает число возможных конформации и приводит к потере энтропии. Поэтому более гибкие молекулы теряют больше энтропии при переходе в упорядоченное состояние.

Важную роль играют и структурные особенности, например расстояние между реакционными группами. В малеиновой кислоте карбоксильные группы расположены близко друг к другу, это облегчает перенос протона и требует меньшей перестройки структуры. Поэтому потеря энтропии здесь меньше. У янтарной и адипиновой кислот карбоксильные группы находятся дальше друг от друга и чтобы произошла реакция требуется более сильная перестройка молекулы. Это сопровождается большей потери энтропи.

Для более полного понимания кинетики термодинамики переноса протона были проведены расчёты в рамках модели Белла-Лимбаха, которые учитывают квантовое туннелирование и влияние водородных связей.

3.3 Кинетические параметры межмолекулярного протонного обмена в рамках модели Белла–Лимбаха

Полученные кинетические данные были проанализированы с использованием теории Белла-Лимбаха [75, p. 157-178], основанной на одномерной модели с двухямным потенциалом. Полученные параметры сведены в таблице 5. Предварительное использованное значение составляло Log A – 12,6, ширина барьера 2a – 1 Å, оцененная на основе теоретических результатов, и эффективная туннельная масса m – 2.

Таблица 5 - Экспериментально полученные кинетические параметры системы 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил – кислота

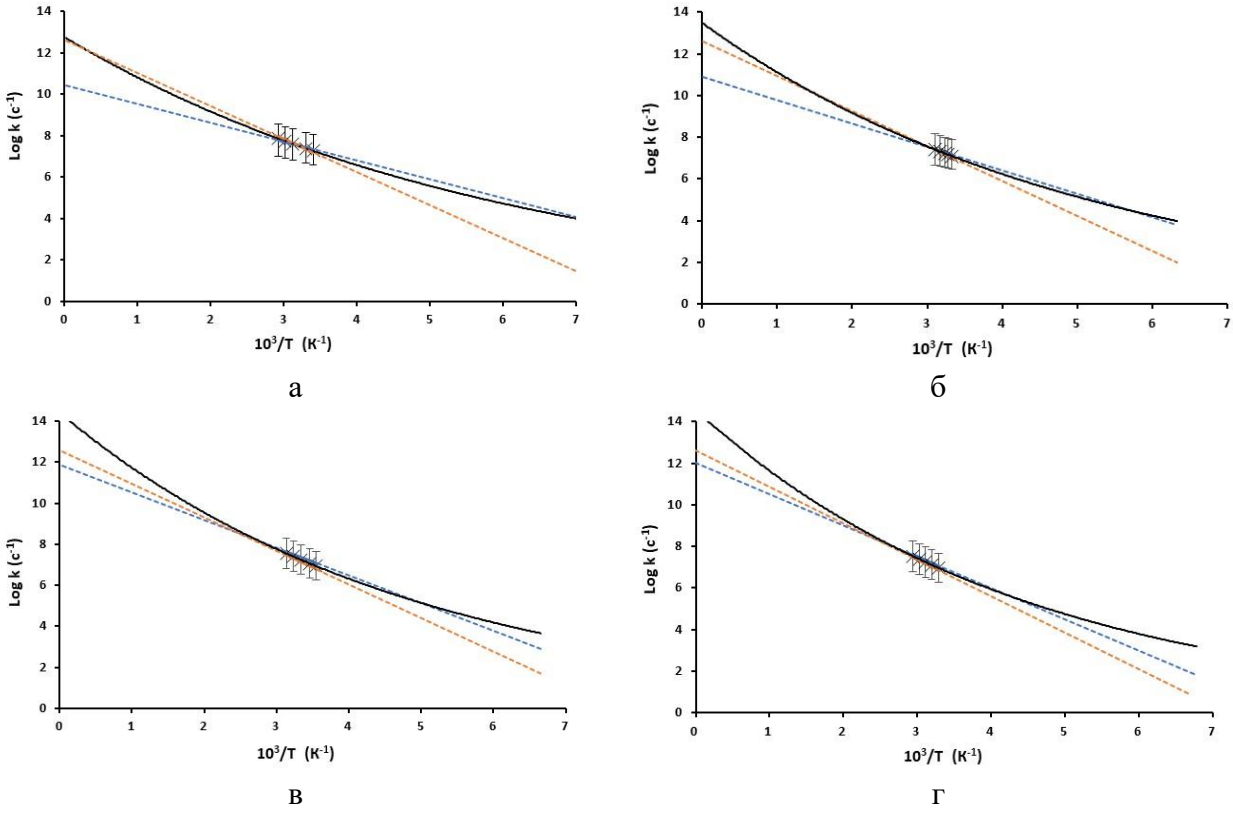
Кислоты	k/k_s	Log A ($с^{-1}$)	Δm (а.е.м)	2a (Å)	E_m (кДж·моль$^{-1}$)	E_d (кДж·моль$^{-1}$)	E_{obs} (кДж·моль$^{-1}$)
Щавелевая	1,4	12,6	2	1	13	17,5	30,5
Янтарная	1,5	12,6	2	1	10,8	21,4	32,1
Малеиновая	1,7	12,6	2	1	5,5	25,8	31,3
Адипиновая	1,8	12,6	2	1	5,2	28,3	33,4

В толуоле экспериментально доступное температурное окно сосредоточено на изогнутом участке кривой Аррениуса (рисунок 19). Кривые Аррениуса для реакции межмолекулярного протонного обмена радикала с кислотами имеют аналогичный вид, как в случае переноса Н в незамещенном 2-оксифеноксильном радикале, так и в замещенном 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксиле [69, p. 590-593].

Перенос водорода в системах с водородными связями – это сложный процесс. Он зависит сразу от нескольких факторов которые влияют на ход реакции. Экспериментальное выявление и учёт этих вкладов затруднены. Процесс связан со строением переходного комплекса, сжатием водородных связей внутри этого комплекса, и влиянием внутримолекулярного переноса протона в радикале.

В данной модели ключевыми параметрами являются энергия туннелирования E_m и высота энергетического барьера E_d. Анализ кинетических данных показывает, что в некоторых из исследованных систем величина E_d превышает E_m. С увеличением длины цепи кислоты эта разница также возрастает, что может быть связано с перестройкой молекулярного скелета, приводящей к более близкому расположению фрагментов комплекса радикал–кислота, участвующих в переносе водорода.

Небольшое отклонение от линейности на графике Аррениуса является важным признаком. Он показывает что в реакции участвует квантовое туннелирование. Если процесс идет с термической активацией график Аррениуса получается линейным, а при наличии туннелирования кривая становится вогнутой. Это означает, что при понижении температуры скорость реакции уменьшается медленнее. Это наблюдение согласуется с теоретическими предсказаниями модели Белла–Лимбаха и подтверждает важность учёта эффектов туннелирования в данной системе.



а – щавелевая кислота; б – янтарная кислота; в – малеиновая кислота; г – адипиновая кислота

Рисунок 19 - Кривая Аррениуса двойного переноса Н системы 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил-дикарбоновые кислоты в толуоле, рассчитанная по туннельной модели Белла-Лимбаха

Примечания:
1. Синие пунктирные линии представляют экспериментальные данные, а оранжевые пунктирные линии соответствуют теоретическим значениям, рассчитанным в рамках теории переходного состояния (TST) при 298 K.
2. Расчеты проводились с использованием предэкспоненциального множителя $kT/h = 10^{12,6}$ c^{-1}

Растворитель достаточно влияет на скорость реакции. Особенно заметно в средах, где есть выраженное межмолекулярное взаимодействие реагентов. Изучение реакции в относительно инертных растворителях помогает лучше понять механизм и дает информацию промежуточных состояниях, которые образуются в процессе реакции.

Анализ кинетических параметров реакции протонного обмена в толуольной среде показывает более высокие значения по сравнению с ранее полученными в среде диоксана. В данном случае геометрия циклического комплекса, необходимого для благоприятного протекания реакции обмена, может искажаться, что напрямую влияет на общую скорость реакции, одновременно нивелируя влияние среды на весь механизм процесса, который является сложным.

Обширные экспериментальные данные показывают, что быстрый обмен протонами между радикалом и кислотами с ОН-группами имеют общую

особенность. В частности, межмолекулярная реакция, начинается с образования циклического комплекса между молекулами. Этот комплекс удерживается водородными связями, которые необходимы для эффективного переноса протонов. Перенос протона в таких системах не идёт как «свободное движение» - он фактически проходит по цепочке водородных связей внутри комплекса. И именно этот участок чаще всего и ограничивает скорость всей реакции. В экспериментах при комнатных температурах (около 298 K) видно, что замедление связано не с внешними условиями, а с перестройкой этой внутренней сети связей. Плюс кислотность реагентов влияет не абстрактно, а вполне конкретно - меняет геометрию циклического переходного комплекса: где-то он замыкается полностью, где-то остаётся деформированным, и это сразу отражается на пути переноса.

Но на уровне эксперимента картина оказалась неполной. Спектроскопия не всегда даёт чёткий ответ, где именно находится протон в переходном состоянии и какой энергетический барьер он реально преодолевает. Для ряда систем разброс по оценкам энергий переходных состояний доходил до 5–10 ккал/моль, что уже слишком много для однозначной интерпретации механизма. Особенно проблемными оказались случаи, где возможны несколько близких по энергии конформаций -система как будто «переключается» между ними, и усреднённый сигнал скрывает детали.

Поэтому пришлось подключать квантово-химические расчёты. Использовали Gaussian для построения потенциальных поверхностей и поиска переходных состояний с уточнённой геометрией. Рассчитывались не только энергии, но и изменение структуры -длины связей, углы, смещение протона вдоль водородной цепочки. Это позволило точнее оценить кинетические и термодинамические параметры, хотя полного совпадения с экспериментом всё равно нет во всех случаях. В отдельных системах расхождения остаются, и это указывает на ограничения как экспериментального, так и расчётного подхода.

3.4 Квантово-химические исследования дикарбоновых кислот в растворе толуола

При использовании современных методов удаётся изучать процессы, которые разворачиваются на нано- и фемтосекундных масштабах, то есть за 10^{-9}-10^{-15} секунды. Но на практике это не означает, что удаётся разложить реакцию на отдельные шаги. Слишком быстро всё происходит, и приборы фиксируют уже усреднённую картину, а не каждый промежуточный момент.

В случае переноса и обмена протонов это ограничение особенно заметно. Там стадии накладываются друг на друга, и вместо чёткой последовательности получается перекрывающийся динамический процесс, где отдельные элементы механизма трудно выделить экспериментально. Поэтому вычислительные методы и молекулярное моделирование стали важными инструментами в современных исследованиях. Они широко используются для прогнозирования электронной структуры и физико-химических свойств молекулярных систем.

Для точного описания дисперсионных взаимодействии разработано множество методов. Так, многие авторы путем сравнения доказывают, что метод

B3LYP в целом дает хорошие результаты при расчете длины водородных связей и энергии связи димеров [25, с. 1237-1258]. Для оптимизации геометрической структуры ряда дикарбоновых кислот и для установления активационных характеристик протолитических процессов использовали метод DFT B3LYP с базисным набором 6-31+G(d,p) [137-141]. Этот метод был выбран потому, что он содержит поляризационные и диффузионные функции. Они особенно важны при исследовании систем с внутримолекулярными водородными связями и при описании радикальных частиц. Базис 6-31+G (d, p) включает один набор d-функций для неводородных атомов (таких как C, O и N), один набор p-функций для атома водорода и диффузные функции для тяжелых атомов.

В связи с размером комплекса все оптимизации проводились в газовой фазе, а затем уточнялись в растворе с применением модели поляризуемой континуальной среды (PCM) и модели проводника-поляризуемой континуальной среды (CPCM) для всех растворителей [142-144]. Применение данных моделей обусловлено их способностью эффективно учитывать поляризационные эффекты растворителя без необходимости явного включения молекул растворителя в расчёт, что особенно важно при описании протонных и радикальных процессов в различных средах. Все расчеты проводились с использованием пакетов программ Gaussian 16 и Firefly [18; 19, p. 3-198; 22].

В литературе описаны различные конформеры карбоновых кислот [145-148]. Для исследования мы выбрали наиболее кинетически стабильные конформации. Карбоновые кислоты способны образовывать стабильные димерные комплексы с водородными связями, которые устойчивы даже в газовой фазе. Связи между атомами в реакционном центре могут образовывать линейные (LHBC) или циклические (CHBC) комплексы с водородными связями. Эти системы удобны для изучения с помощью квантовой механики, так как их можно использовать как модель для понимания протолитических процессов с участием семихинонных радикалов.

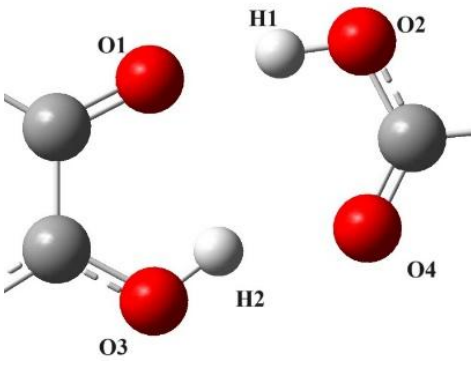


Рисунок 20 – Фрагмент системы радикал I – кислота

На рисунке 20 показан пример исследуемой радикально-кислотной системы. Для всех исследованных систем были рассчитаны оптимизированные структуры: исходное состояние (Р-реагент), конечное состояние (П-продукт) и

переходное состояние (ПС). Также были определены энергетические характеристики процесса.

В таблице 6 приведены межъядерные расстояния в циклических комплексах этих систем, которые были рассчитаны для газовой фазы и для раствора толуола. Многие работы посвящены квантово-химическим расчетам свойств щавелевой, янтарной, малеиновой и адипиновой кислот [149-155], что позволило лучше понять их молекулярную структуру и реакционную способность.

Таблица 6 - Межъядерные расстояния в системах радикальных комплексов с кислотами

Заряды	Кислоты	Состояния	R(O1H1)	R(O2H1)	R(O3H2)	R(O4H2)	R (O1O2)	R(O3O4)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Газ	щавелевая	Р	1,60438	1,00003	0,98923	1,82019	2,60376	2,72967
		ПС	1,10746	1,32568	1,10461	1,33002	2,41496	2,417
		П	0,9892	1,81535	1,60092	1,00102	2,72591	2,60136
	малоновая	Р	1,62215	0,99753	0,99285	1,7739	2,61922	2,68882
		ПС	1,14385	1,27087	1,14771	1,26461	2,39785	2,39553
		П	0,99284	1,7742	1,62243	0,9975	2,689	2,61947
	малеиновая	Р	1,61284	0,99778	0,99364	1,76325	2,68032	2,61049
		ПС	1,42716	1,05077	1,03136	1,49722	2,47116	2,50234
		П	0,99369	1,75519	1,62431	0,9972	2,62123	2,67194
	малеиновая -2	Р	1,61358	0,99787	0,99256	1,77603	2,61132	2,69091
		ПС	1,15489	1,25381	1,15314	1,25794	2,39211	2,39395
		П	0,99249	1,77388	1,6182	0,99801	2,68816	2,61598
	янтарная	Р	1,62173	0,99734	0,99408	1,75915	2,61898	2,67667
		ПС	1,18316	1,22068	1,17428	1,23126	2,38701	2,38906
		П	0,99326	1,76883	1,6322	0,99624	2,68329	2,62821
	глутаровая	Р	1,62849	0,99665	0,99574	1,74255	2,62505	2,6635
		ПС	1,20431	1,19853	1,2115	1,19092	2,3867	2,38597
		П	0,99451	1,75425	1,63972	0,99523	2,6717	2,63476
	адипиновая	Р	1,64414	0,99466	0,99503	1,75092	2,63859	2,6683
		ПС	1,21602	1,18695	1,22493	1,17859	2,38704	2,38682
		П	0,99556	1,74598	1,63941	0,99504	2,6651	2,6343
Толуол	щавелевая	Р	1,58899	1,00311	0,98755	1,84614	2,59181	2,74759
		ПС	1,08388	1,37031	1,07896	1,37967	2,43443	2,4389
		П	0,98761	1,85078	1,59148	1,00212	2,7515	2,59327
	малоновая	Р	1,61655	0,99863	0,99098	1,80169	2,61502	2,7057
		ПС	1,10733	1,32741	1,11347	1,31652	2,41623	2,41169
		П	0,99106	1,80079	1,61369	0,99899	2,70548	2,61253
	малеиновая	Р	1,60784	0,99865	0,992	1,78516	2,60645	2,69363
		ПС	1,11865	1,30764	1,1085	1,32362	2,40665	2,41555
		П	0,99216	1,77417	1,62019	0,99807	2,6837	2,61816

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Толуол	малеиновая-2	Р	1,60945	0,99859	0,99108	1,79841	2,60801	2,70506
		ПС	1,12144	1,30239	1,1196	1,30743	2,40633	2,40856
		П	0,99114	1,79374	1,60964	0,99938	2,70103	2,60897
	янтарная	Р	1,6177	0,9981	0,99272	1,7792	2,6158	2,68904
		ПС	1,15062	1,26252	1,14106	1,27541	2,3953	2,39905
		П	0,992	1,78647	1,62912	0,99677	2,69349	2,62584
	глутаровая	Р	1,62594	0,99729	0,99398	1,76567	2,62323	2,67628
		ПС	1,18703	1,21753	1,17976	1,22568	2,38691	2,38832
		П	1,63431	0,99613	0,99306	1,77511	2,63043	2,68287
	адипиновая	Р	1,6388	0,9956	0,99376	1,7671	2,63436	2,67784
		ПС	1,20608	1,1972	1,21407	1,18933	2,38668	2,38614
		П	0,99392	1,76796	1,63653	0,99556	2,67903	2,63206

Для моделирования механизма реакции мы рассчитали внутреннюю реакционную координату (IRC) для всех изученных систем и получили профили поверхности потенциальной энергии (ППЭ). На рисунке 21 показан профиль ППЭ системы радикал-щавелевая кислота, показаны расстояния между связями кислород – кислород (O1–O2), (O3–O4), кислород – водород (O2–H1), (O3–H2) и кислород – водород (O1-H1) (O4–H2). Здесь O2, O3 – доноры протонов, а O1, O4 – акцепторы протоновАнализ межатомных расстояний для системы радикал-щавелевая кислота в газовой фазе представлен на рисунке 21.

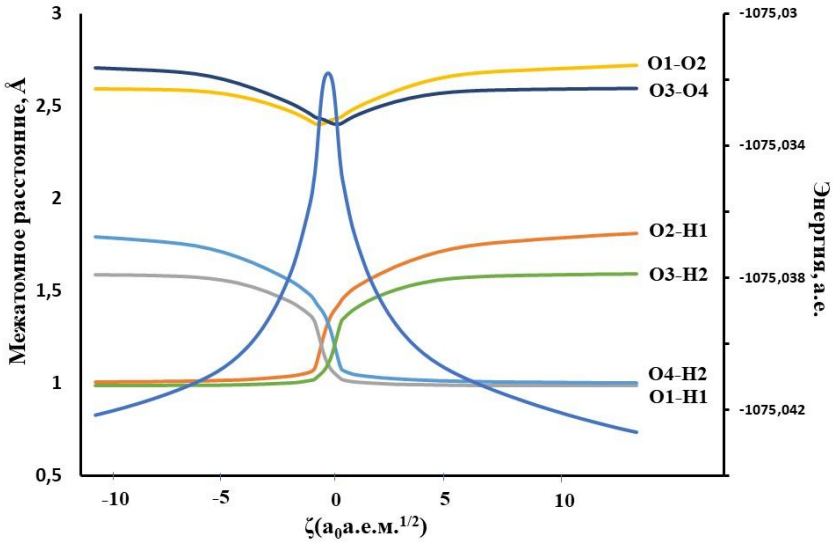


Рисунок 21 - Изменения расстояния между связями системы радикал-щавелевая кислота

Данные показывают, что при образовании комплекса длины водородных мостиков (O1-O2) и (O3-O4) изменяются в диапазоне 2,60-2,73 Å. В газовой фазе эти расстояния меняются между начальным и конечным состояниями процесса. В толуоле наблюдается похожая тенденция. Расстояние O1-O2 уменьшается до

2,59 Å в начальном состоянии, тогда как расстояние O3-O4 увеличивается до 2,75 Å. В конечном состоянии наблюдается обратная зависимость. Эти результаты указывают на то, что растворяющая среда влияет на геометрические параметры водородно-связанных мостиков и, следовательно, на структурные характеристики комплекса.

Более того, этот процесс скоординирован. Межмолекулярные водородные связи сжимаются одновременно, что мы наблюдаем в переходном состоянии для связи (O1 – O2) до 2,41 Å и для связи (O3 – O4) до 2,42 Å в газовой фазе и (O1 – O2) до 2,43 Å. а для связи (O3 – O4) – 2,44 Å в толуоле. Связь (O1 – O2) с радикалом кислорода слегка сжата, а другая связь (O3 – O4) растянута.

Анализ расстояний в гомологическом ряду кислот показал незначительное уменьшение длин водородных мостиков (O1-O2) и (O3-O4) в ряду дикарбоновых кислот с увеличением размеров углеродного скелета. Аналогичная картина характерна и для переходного состояния, при котором длины водородных мостиков (O1-O2) и (O3-O4) в циклическом фрагменте межмолекулярных комплексов уменьшаются от 2,41 Å до 2,39 Å в газовой фазе и от 2,43–2,38 Å в среде толуола с увеличением числа атомов углерода в молекуле кислоты.

Сольватация комплекса приводит к незначительному увеличению расстояния между радикалом и кислотой, при этом связь O-H сжимается в молекулах радикала и кислоты.

В переходном состоянии происходит перестройка структуры межмолекулярного циклического комплекса кислоты с радикалом. Если в начальном и конечном состояниях наблюдается плоская структура комплекса, то в переходном состоянии наблюдается искажение структуры и двугранного угла фрагмента (O1-O2-O3-O4) в исследуемых рядах кислот от 39° (для щавелевой кислоты) до 32° (для адипиновой кислоты) в газовой фазе; и от 39° до 33° соответственно в среде толуола.

Для более точного учета взаимодействия электронов были использованы специальные квантово-химические методы. Сначала провели расчеты методом многоконфигурационного самосогласованного поля (MCSCF) с использованием подхода полного активного пространства (CAS). Это дало возможность корректно описать основные электронные состояния системы. Для уточнения энергетической картины дополнительно применили динамическую коррекцию энергии с использованием метода расширенной многоконфигурационной квазидегенератной теории возмущений второго порядка (XMCQDPT).

Этот подход относится к более продвинутым вариантам многоконфигурационной теории возмущений с несколькими эталонными состояниями. Метод XMCQDPT был предложен Грановским и используется для случаев, где обычные одно- или двухконфигурационные схемы уже не дают устойчивого описания электронных взаимодействий (рисунок 22) [156].

Активное пространство CAS задавалось как (CAS(1,3)), 1 активный электрон распределяется по 3 активным орбиталям, Это соответствует описанию распределения валентных электронов системы. Для расчета был использован метод GUGA-CI (Графический унитарный групповой подход), реализованный в программе Firefly 8.2.0 [22].

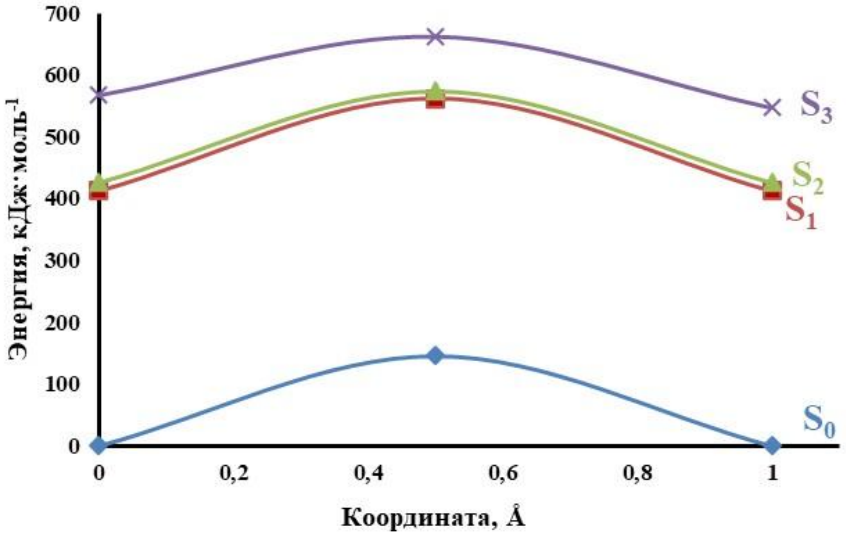


Рисунок 22 - Электронно-адиабатические профили потенциальной энергии в зависимости от линейно интерполированной координаты для систем Rad – OxA

Примечание – Основное состояние S_0 и возбужденные состояния S_1-S_3, рассчитанные методом CASSCF/XMCQDPT

Активное пространство CAS (1,3) было выбрано для явного учета неспаренного электрона, локализованного на π*-орбитали семихинонового радикала, и двух π-орбиталей хиноидного фрагмента. Увеличение активного пространства не дало бы заметного улучшения результатов. Этот выбор методов позволяет правильно описать распределение спина и делокализацию электронной плотности. Это важно для понимания электронной структуры системы. Метод GUGA-CI реализованный в программе Firefly 8.2.0 хорошо учитывает электронную корреляцию и при этом не требует слишком больших вычислительных затрат, а результаты согласуются с другими методами. На рисунке 22 показано как меняется энергия разных электронных состояний вдоль реакций. Анализ показывает, что орбиталь с одним электроном (SOMO) находится на радикале, а основное состояние практически не изменяется в ходе реакции. Меняется только распределение зарядов на атомах водорода. Квазивырождения между основным и возбуждёнными состояниями не обнаружены. Это означает что систему можно описывать с помощью DFT учитывая только основное состояние.

На рисунке 23 показаны энергетические профили карбоновых кислот в газовой фазе и в растворе толуола. Графики на рисунке 23 отображают энергии начального состояния (A1/B1), переходного состояния (TS) и конечного состояния (A2/B2). В газовой фазе энергетический барьер выше из-за отсутствия стабилизирующих межмолекулярных взаимодействий. В толуоле, который является неполярным растворителем, энергетический параметр процесса уменьшается. Это связано с тем, что в переходное состояние становится более стабильным и реакция протекает быстрее. Различия в энергиях для разных кислот обусловлены их полярностью, структурой и размером молекул. Таким

образом, окружение влияет на энергетику реакций, снижая энергию активации в толуоле.

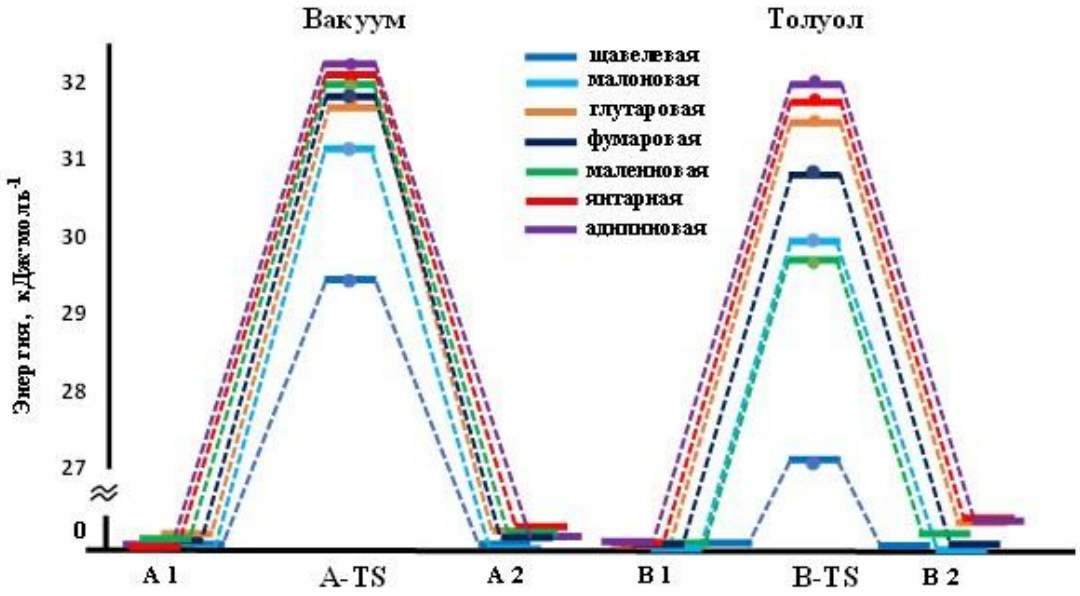


Рисунок 23 - Энергетические характеристики радикальных комплексов с кислотами

Квантово-химические расчёты на уровне теории DFT/CPCM, выполненные с использованием программного пакета Gaussian, были проведены для определения свободной энергии активации ($\Delta G^{\#}$) реакции межмолекулярного переноса протона между рядом дикарбоновых кислот и полухиноновым радикалом в толуоле (таблица 7). Эти расчёты показывают снижение энергии активации ($\Delta G^{\#}$) с увеличением длины алифатической цепи, достигая наименьшего значения для адипиновой кислоты.

Эта тенденция указывает на то, что молекулярная гибкость кислоты способствует снижению энергетического барьера для переноса протона. Более длинные и гибкие цепи, как у адипиновой кислоты, легче подстраиваются под геометрию переходного состояния. Это снижает стерические и конформационные ограничения.

DFT/CPCM с B3LYP систематически занижает высоту барьера - разница с экспериментом по $\Delta G^{\#}$ держится в пределах примерно 13–17 кДж/моль (таблица 3). При этом сами расчёты показывают как меняется реакционная способность при удлинении углеродной цепи.

Теория считает одну элементарную стадию - перенос протона внутри комплекса, эксперимент же фиксирует суммарную кинетику, включающий диффузионный вклад. Поэтому в расчётах $\Delta G^{\#}$ падает с ростом длины цепи, а в эксперименте для более гидрофобных кислот с длинной цепью, таких как адипиновая кислота система начинает уходить в диффузионно-контролируемый режим. Короткоцепочечные кислоты ведут себя спокойнее. Для щавелевой и янтарной совпадение с расчётами заметно лучше - здесь модель CPCM ещё держит внутреннюю стадию переноса под контролем.

Таблица 7 – Рассчитанная энергия активации Гиббса ($\Delta G^{\#}$) для межмолекулярного протонного обмена между семихинонным радикалом и дикарбоновыми кислотами в толуоле (расчёты DFT/CPCM)

Кислоты	Среда	
	$\Delta G^{\#}$ (кДж·моль$^{-1}$)	
	газ	толуол
Щавелевая	18,6	22,0
Малоновая	18,1	20,6
Глутаровая	17	18,5
Фумаровая	18,1	18,9
Янтарная	19,4	21,5
Малеиновая	17,8	21,2
Адипиновая	17,2	17,9

Таблица 8 - Заряды системы радикальных комплексов с кислотами

Заряды	Кислоты	Состояния	O6	O5	O16	O3	H7	H4
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Газ	щавелевая	Р	-0,636454	-0,660249	-0,324909	-0,537345	0,566222	0,322465
		ПС	-0,703973	-0,642754	-0,390726	-0,502932	0,569686	0,337259
		П	-0,360665	-0,585448	-0,643203	-0,6324	0,544134	0,379808
	малоновая	Р	-0,452967	-0,573638	-0,683007	-0,688145	0,426045	0,559526
		ПС	-0,679284	-0,672891	-0,419986	-0,590257	0,543618	0,387557
		П	-0,364639	-0,607743	-0,631268	-0,669244	0,374361	0,550137
	малеиновая	Р	-0,616785	-0,637704	-0,352543	-0,626971	0,51457	0,367141
		ПС	-0,305508	-0,538931	-0,573495	-0,649806	0,277413	0,500195
		П	-0,330031	-0,54963	-0,609573	-0,676719	0,305662	0,539597
	малеиновая -2	Р	-0,583435	-0,639712	-0,329474	-0,612327	0,495528	0,335007
		ПС	-0,34716	-0,606721	-0,354213	-0,645397	0,3401	0,378068
		П	-0,312186	-0,594568	-0,591959	-0,660211	0,306207	0,513659
	янтарная	Р	-0,60046	-0,65276	-0,34693	-0,62405	0,509332	0,364349
		ПС	-0,46531	-0,59946	-0,50963	-0,67247	0,407169	0,48744
		П	-0,31457	-0,57131	-0,58046	-0,73231	0,311556	0,535267
Газ	глутаровая	Р	-0,60726	-0,66096	-0,33782	-0,65881	0,511386	0,356976
		ПС	-0,66705	-0,6918	-0,37885	-0,57219	0,539007	0,337515
		П	-0,34066	-0,58822	-0,59066	-0,6902	0,326843	0,528399
	адипиновая	Р	-0,59307	-0,73804	-0,31214	-0,60399	0,534065	0,329022
		ПС	-0,33155	-0,65006	-0,61163	-0,69526	0,349178	0,536499
		П	-0,32074	-0,65657	-0,60981	-0,72097	0,357834	0,527314
Толуол	щавелевая	Р	-0,50084	-0,57363	-0,52988	-0,65854	0,452577	0,505127
		ПС	-0,4801	-0,71348	-0,47618	-0,69349	0,507181	0,480905
		П	-0,50787	-0,61006	-0,55296	-0,65731	0,460941	0,536241
	малоновая	Р	-0,6274	-0,69886	-0,37541	-0,65134	0,550024	0,378148

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5	6	7	8	9
		ПС	-0,67489	-0,69489	-0,43418	-0,60777	0,54497	0,388558
		П	-0,37405	-0,65071	-0,62719	-0,69882	0,376935	0,550182
	малеиновая	Р	-0,58738	-0,62743	-0,35104	-0,6428	0,485607	0,350671
		ПС	-0,40085	-0,74292	-0,52543	-0,74129	0,458836	0,504871
		П	-0,32912	-0,57073	-0,57604	-0,66772	0,289446	0,508712
	малеиновая -2	Р	-0,603931	-0,654703	-0,339711	-0,633427	0,509738	0,343322
		ПС	-0,454497	-0,638049	-0,476381	-0,677283	0,418106	0,460038
		П	-0,329727	-0,595572	-0,602916	-0,687334	0,309336	0,528679
	янтарная	Р	-0,59354	-0,66005	-0,36981	-0,66629	0,50803	0,377506
		ПС	-0,45747	-0,66762	-0,49629	-0,73198	0,427408	0,48998
		П	-0,33181	-0,60517	-0,60086	-0,71915	0,309793	0,546702
	глутаровая	Р	-0,61813	-0,69018	-0,34899	-0,68675	0,528016	0,358529
		ПС	-0,67171	-0,71944	-0,39826	-0,59603	0,548871	0,347175
		П	-0,33264	-0,62198	-0,62491	-0,72918	0,321058	0,556952
	адипиновая	Р	-0,6112	-0,72305	-0,35569	-0,64394	0,540586	0,340008
		ПС	-0,33673	-0,68779	-0,61573	-0,71594	0,346048	0,538818
		П	-0,33435	-0,68948	-0,61491	-0,737	0,364864	0,533546

В таблице 8 представлены заряды атомов в циклических комплексах изученных систем для газовой фазы и толуола. На рисунке 24 показана динамика заряда эталонных атомов при протонном обмене.

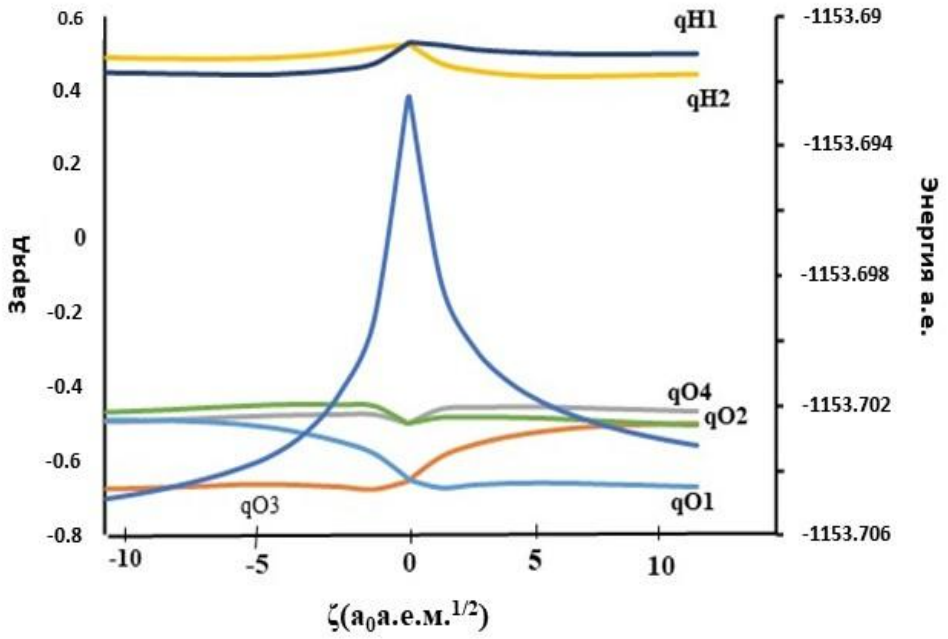


Рисунок 24 - Профили реакции для системы радикал – янтарная кислота в толуоле

Примечание – Рассчитанная с помощью методом B3LYP 6-31+G(d,p) потенциальная энергия вдоль внутренней координаты реакции

Сравнение зарядов CHELPG системы радикал - янтарная кислота в толуоле на атомах кислорода радикала (O1 и O3) и кислоты (O2 и O4) в начальном, конечном и переходном состояниях, а также на атомах водорода (H1 и H2) показывает, что динамика заряда на атомах кислорода нет существенных изменений. Наиболее значительные изменения заряда происходят на радикальных центрах (O1 и O3), а на атомах кислорода (O2 и O4) они незначительны. Аналогичная картина, представленная в работах [68, p. 2934-2936; 79, p. 2367-2376; 86, p. 11142-11146; 157] характерна для систем фенол-феноксил, толуол-бензил и ароксильной системы, из чего можно предположить, что такая динамика характерна для процессов с участием атома водорода.

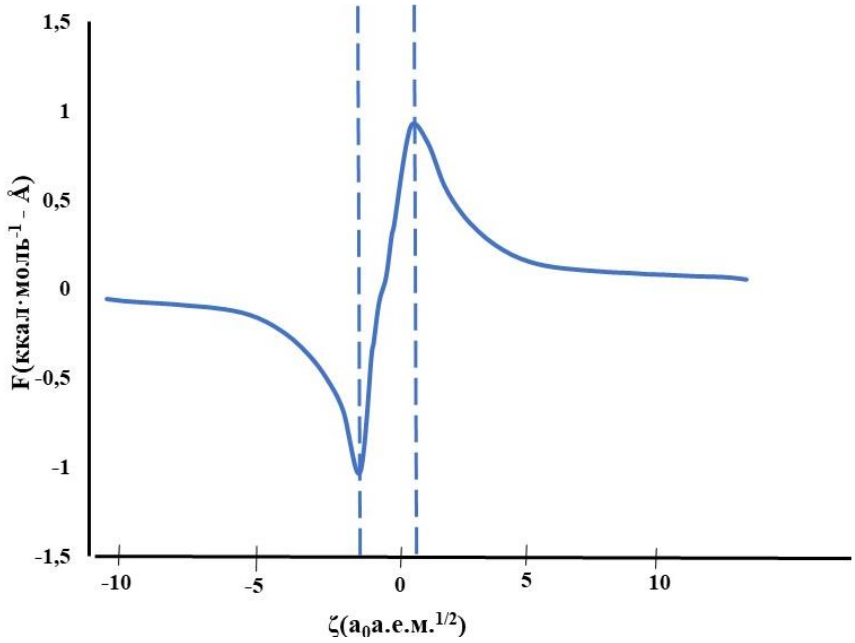


Рисунок 25 – Распределение зарядов вдоль внутренней координаты реакции Профиль реакционной силы

Примечание – Пунктирные линии обозначают минимум и максимум реакционной силы

Для системы радикал–щавелевая кислота (рисунок 25), поскольку конфигурации реагента и продукта практически идентичны, мы видим последовательную электронную активность с началом реакции. Непосредственно перед входом в область переходного состояния сила реакции резко падает до минимального положения. Затем она резко возрастает к переходному состоянию, где сила исчезает по координате реакции. Такое поведение можно дополнительно проанализировать, изучая изменения расстояния между связями O-O и O-H вдоль координаты реакции.

Резкое падение силы реакции сопровождается инициирующим увеличением расстояния между связями O2-H1 и O3-H2 значительным уменьшением расстояния между связями O4-H2 и O1-H1, при этом расстояние между связями O1-O2 O3-O4 изменяется не так значительно. Именно в этой точке происходит двойной перенос протона, а именно, разрывается связи O2-H1 и O3-H2, но образуются связи O4-H2 и O1-H1.

Синхронное разрушение и образование связей происходит на линиях раздела экстремальных сил. На протяжении всей реакции меняются структура молекул и распределение электронов. Именно за счёт такого перераспределения зарядов и изменении в строении удалось понять механизм согласованного двойного переноса протона (DPT). Анализ карт электростатического потенциала (ESP) вдоль координаты реакции (IRC) показывает, что при переносе протонов в комплексе изменяется электронная плотность и, соответственно, электростатические взаимодействия. Переходное состояние имеет особое распределение ESP, которое отражает процесс переноса заряда. Полученные результаты показывают, что именно электростатические факторы играют ключевую роль в величине энергетического барьера и термодинамической выгодности реакции обмена протонами (рисунок 26).

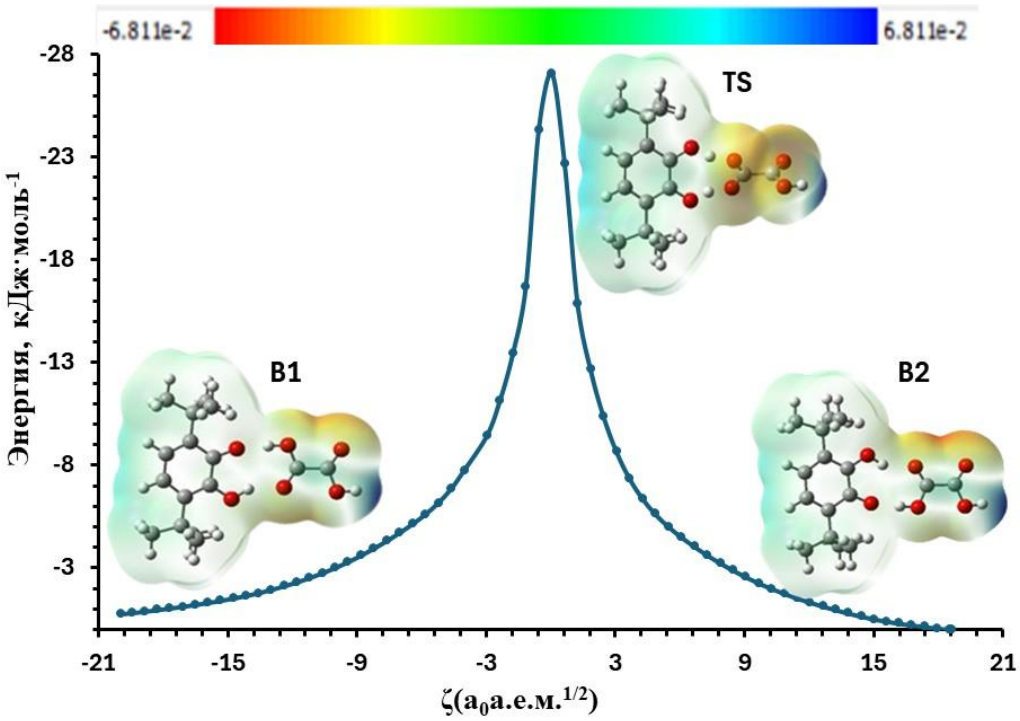
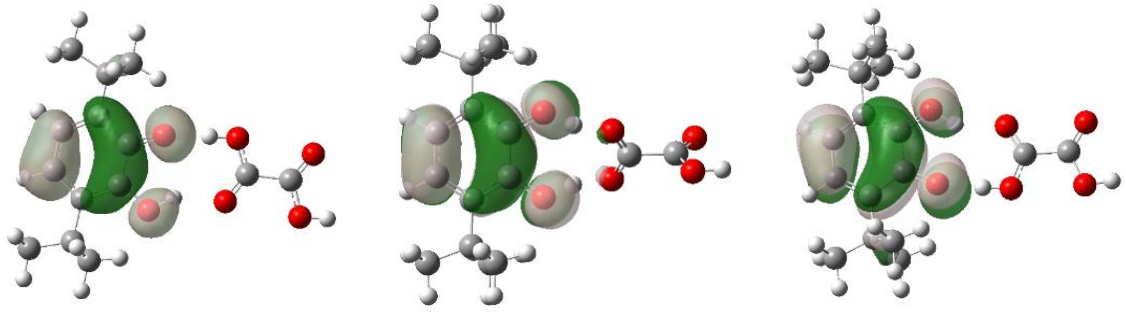


Рисунок 26 - Карты электростатического потенциала для адиабатного основного состояния, начального состояния (B1), переходного состояния и конечного состояния (B2) вдоль пути реакции для позиций, участвующих в переносе водорода, в системе радикал–щавелевая кислота в толуоле

Примечание – Отрицательно и положительно заряженные области показаны красным и синим цветом соответственно

Анализ распределения спиновой плотности в начальном (min 1), конечном (min 2) и переходном состояниях показал, что в начальном и конечном состояниях она распределена по ароматическому кольцу, атомам кислорода и частично на атоме водорода гидроксильной группы радикала. В переходном состоянии часть спиновой плотности смещается на переносимые атомы водорода (рисунок 27). Это согласуется с картиной, характерной для процесса,

наблюдаемого в системе феноксил–фенол, и интерпретируется как механизм отрыва атома водорода (HAT) [68, p. 2934-2936].



а б в

а – B1; б – TS; в – B2

Рисунок 27 – Для основных электронных состояний системы «радикал – щавелевая кислота» в толуоле показана SOMO (молекулярная орбиталь, заселённая одним электроном) в положениях переносимого атома водорода в исходном, переходном и конечном состояниях

Наблюдаемые изменения формы и локализации SOMO (однократно занятой молекулярной орбитали) в ходе реакции обмена протонами демонстрируют динамичный характер электронной структуры во время элементарного акта химического превращения. SOMO переходного состояния характеризуется преимущественной локализацией на семихиноновом радикальном фрагменте с потенциально незначительной степенью делокализации на фрагменте щавелевой кислоты. Изменения положения SOMO от начального состояния (B1) к конечному состоянию (B2) показывает, какой фрагмент молекулярного комплекса несет основную плотность неспаренного электрона после завершения переноса протонов.

Для оценки влияния природы растворителя на кинетику процесса протонного обмена был исследован модельный циклический комплекс, образованный между малеиновой кислотой и семихиноновым радикалом 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксилом. Параметры активации анализировались с использованием двух континуальных подходов к сольватации: модели поляризуемого континуума, подобной проводнику (CPCM), и модели поляризуемого континуума с формализмом интегральных уравнений (IEFPCM). Расчеты проводились для нескольких эффективных сред, включая вакуум, толуол, тетрагидрофуран и нитробензол (таблица 9). Переходные состояния комплексов были локализованы с использованием процедуры оптимизации TS. Активационный барьер определялся как разница энергий между полностью оптимизированной структурой исходного комплекса E_1 и соответствующим переходным состоянием E_{TS}:

$$\Delta E = E_1 - E_{TS}. \quad (61)$$

Таблица 9 - Активационные характеристики процесса протонного обмена в модельном комплексе циклического типа малеиновой кислоты с 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксилом в некоторых растворителях

Растворители	Модель поляризуемой среды	E_1, а.е.*	E_{TS}, а.е.*	ΔE, а.е.*	ΔE, кДж·моль$^{-1}$
Вакуум	-	-1152,363912	-1152,351546	0,0123653	32,465
Диоксан	CPCM	-1152,369499	-1152,357417	0,0120821	31,722
	IEFPCM	-1152,368304	-1152,356311	0,01199307	31,488
Толуол	CPCM	-1152,369878	-1152,357614	0,012264	32,199
	IEFPCM	-1152,36867	-1152,356662	0,01200827	31,528
Тетрагидрофуран	CPCM	-1152,373574	-1152,361337	0,012237	32,128
	IEFPCM	-1152,372796	-1152,360529	0,01226661	32,206
Нитробензол	CPCM	-1152,37506	-1152,362794	0,012266	32,204
	IEFPCM	-1152,374846	-1152,362501	0,012345	32,412
* – 1 а.е. = 2625,5 кДж·моль$^{-1}$					

Как видно из таблицы 9, активационный барьер снижается независимо от типа растворителя и используемой модели сольватации. Такая закономерность наблюдается для всех рассматриваемых систем. Повышение полярности растворителя дополнительно стабилизирует комплек. По сравнению с газовой фазой, расчеты показывают, что в растворе энергетические характеристики становятся более выгодными с точки зрения термодинамики. В отсутствие сольватной среды расчетное значение активационного барьера процесса составляет 32,47 кДж·моль$^{-1}$. В апротонном растворителе 1,4-диоксане (ε = 2,21) значение ΔE ниже, чем в вакууме. Она составляет 31,722 кДж·моль$^{-1}$ по модели CPCM и 31,49 кДж·моль$^{-1}$ по модели IEFPCM. В индифферентном растворителе толуоле (ε = 2,379) значение барьера снижается до 32,19 кДж/моль (CPCM) и 31,52 кДж/моль (IEFPCM), в случае сольватирующего растворителя тетрагидрофурана (ε = 7,58) это значение составляет 32,13 кДж·моль$^{-1}$ (CPCM) и 32,20 кДж·моль$^{-1}$ (IEFPCM). Для полярного растворителя нитробензола (ε=35,72) прогнозируется относительно высокое значение энергии активации 32,2 кДж·моль$^{-1}$ (CPCM) и 32,41 кДж·моль$^{-1}$ (IEFPCM).

Таким образом, DFT-расчёты с использованием гибридного функционала B3LYP и учётом эффектов дисперсии и растворителя (модель PCM) показали удовлетворительное воспроизведение энергий активации и подтвердили механизм переноса атома водорода (HAT) в радикальных системах типа 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил – дикарбоновые кислоты. Анализ энергетических профилей, распределение спиновой плотности и электростатического потенциала помог понять, как протекает реакция и как строение кислот влияет на водородные связи и устойчивость димеров. Расчёты методом MCSCF/CAS с последующей коррекцией XMCQDPT показали что орбиталь SOMO остается локализованной на радикале. Основное электронное состояние почти не меняется во время реакции. Отсутствие квазивырождений говорит о том, что процесс можно описывать методом DFT, учитывая только основное состояние.

Также установлено, что чем длиннее углеродная цепь у дикарбоновых кислот, тем выше энергия димеризации. Если в молекуле есть кратные связи или заместители, энергия димеризации уменьшается. Кроме того, повышение полярности среды усиливает межмолекулярные взаимодействие, из-за чего возрастает энергетический барьер образования комплексов.

3.5 Квантово-химические исследования дикарбоновых кислот в газовой фазе

В дальнейшем теоретические расчеты проводились для молекул дикарбоновых кислот в газовой фазе, без учета влияния растворителя или другой среды [158]. На основании проведенных расчетов можно предположить образование водородной связи между кислородом карбонильной группы одной молекулы и протоном карбоксильной группы другой молекулы. Такое взаимодействие важно для стабилизации димерных структур и формировании межмолекулярных комплексов дикарбоновых кислот. Таким образом, две пары межмолекулярных водородных связей между карбоксильными группами двух разных молекул можно наблюдать в циклическом комплексе. Ван Сюй и соавторы [159] определяют прочность межмолекулярной водородной связи по удлинению OH во фрагменте O–H....O и уменьшению расстояния H…O. Более короткое расстояние H…O соответствует более прочной водородной связи.

Анализ длин связей показал, что удлинение связей O–H наблюдается в ряде димеров: щавелевая кислота (1,0055 M) < адипиновая кислота (1,0057 M) < малеиновая кислота (1,0069 M) < винная кислота (1,0094 M) < янтарная кислота (1,012 ƶ). При этом прочность водородной связи уменьшается от янтарной к щавелевой кислоте. Геометрические параметры циклического комплекса, такие как длина связи R(H..O), R(OO), R(CO) и валентные углы, образованные атомами H–O–C и O–C–O, также можно использовать для описания водородной связи (таблица 10).

Таблица 10 - Геометрические параметры димеров дикарбоновых кислот, полученные методом DFT B3LYP/6-31G+(d, p) расчетов

Соединения	$R_{(OH)}$, Å	$R_{(OO)}$, Å	$R_{(O\ \ H)}$, Å	<HOC, deg	<OCO, deg
Щавелевая кислота	1,0055	2,6500	1,6448	110,1	126,8
Малеиновая кислота	1,0069	2,6362	1,6293	110,3	124,6
Янтарная кислота	1,0120	2,6171	1,6051	110,6	124,3
Винная кислота	1,0094	2,6580	1,6159	110,9	125,6
Адипиновая кислота	1,0057	2,6456	1,6401	110,4	124,1

D димерах рассматриваемых дикарбоновых кислот явная зависимость от прочности водородных связей отсутствует (таблица 10). Возможно, это связано с тем, что число возможных конформеров существенно увеличивается с ростом углеродного скелета, и нам не удалось выделить более устойчивые возможные структуры. Методы DFT чувствительны к изменениям геометрической структуры молекул, наличию кратных связей и наличию заместителей.

Еще одним параметром, позволяющим судить об устойчивости комплексов с водородными связями, может быть энергия димеризации [160]. В таблице 11 показаны энергии отдельных молекул ($E_{кислота}$) и энергии димеров ($E_{димер}$). Они были рассчитаны с учетом поправки BSSE (Basis Set Superposition Error) на несовершенство базисного набора. Для расчета энергии димеризации ($\Delta E(d)$) использовалась следующая формула (62):

$$\Delta E(d) = 2E_{кислота} - E_{димер}, \quad (62)$$

где Eacid - расчетные значения энергии молекулы кислоты;

Ed - расчетные значения энергии молекулы димера.

Таблица 11 - Энергии димеризации ряда дикарбоновых кислот методом DFT в приближении B3LYP с базисным набором 6-31+G(d,p)

Соединение	$E_{кислота}$, а.е.*	$E_{димер}$, а.е.*	ΔE_d, кДж·моль$^{-1}$
Щавелевая кислота	-378,324383	-756,67244	62,15
Малеиновая кислота	-455,740552	-911,493814	33,37
Янтарная кислота	-456,974237	-913,975589	71,19
Винная кислота	-607,403223	-1214,82758	55,48
Адипиновая кислота	-535,610467	-1071, 249247	74,34
* – 1 а.е. = 2625,5 кДж·моль$^{-1}$			

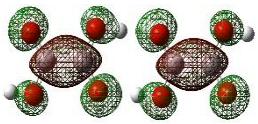
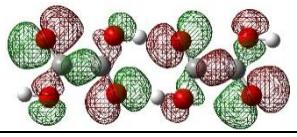
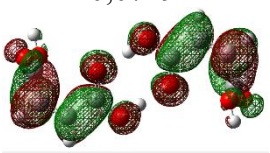
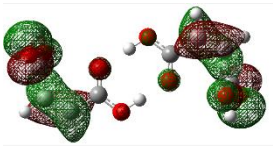
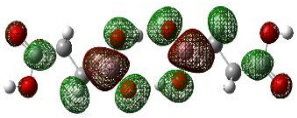
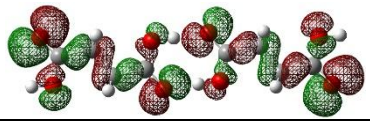
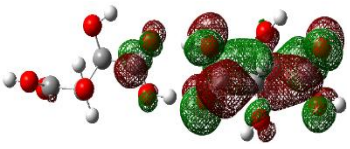
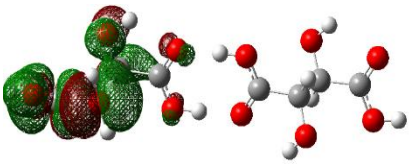
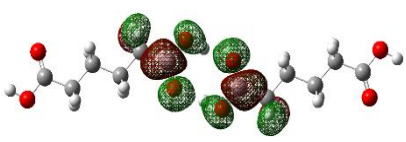
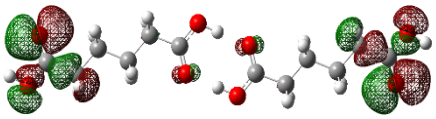
Из таблицы 11 видно, что энергии димеризации зависят от длины углеродного скелета молекул дикарбоновых кислот. Значения ΔEd в рассматриваемом ряду от щавелевой (62,1 кДж·моль$^{-1}$) до янтарной (71,2 кДж·моль$^{-1}$) и адипиновой (74,3 кДж·моль$^{-1}$) кислот возрастают, что можно интерпретировать в пользу силы образующегося межмолекулярного водородо-связанного комплекса. Наличие двойной связи оказывает дестабилизирующее влияние на молекулу димера малеиновой кислоты, что отражается в значении энергии димеризации ΔEd = 33,4 кДж·моль$^{-1}$. Аналогичный эффект наблюдается под воздействием стерических факторов, особенно в случае гидроксизамещенной винной кислоты. Результаты теоретических расчетов показывают, что энергия димеризации винной кислоты (ΔEd = 55,5 кДж·моль$^{-1}$) меньше, чем у незамещенного аналога – янтарной кислоты (ΔEd=71,19 кДж·моль$^{-1}$). Эти данные указывают на значимое влияние электронной структуры и пространственных факторов на стабильность димерных комплексов.

Анализ граничных молекулярных орбиталей позволяет изучить важный параметр квантовой химии как популяция. Высшие занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) – это внешние орбитали, которые имеют тенденцию отдавать содержащиеся в них электроны, тем самым являясь донорами электронов. Следующая орбиталь – это самая нижняя незанятая молекулярная орбиталь (НСМО), способная принимать электроны. Разница энергий между описанными уровнями позволяет измерить щель ВЗМО - НСМО и может быть использована

для характеристики стабильности исследуемой молекулы: если энергетическая щель меньше, то химическая реакционная способность выше и кинетическая стабильность молекулы ниже.

В таблице 12 показаны энергии ВЗМО и НСМО димеров дикарбоновых кислот. Эти данные обеспечивают определение значений разрыва ВЗМО-НСМО. Данные из таблицы 12 упорядочены по возрастанию углеродного скелета молекул дикарбоновых кислот.

Таблица 12 - Теоретические уровни перехода между ВЗМО и НСМО рассчитаны методом DFT в приближении B3LYP с базисным набором 6-31+G(d,p)

Димерные соединения карбоновых кислот	$E_{(НСМО)}$, а.е.	$E_{(ВЗМО)}$, а.е.	ΔE, а.е.
Щавелевая кислота	-0,08232 	-0,28977 	0,20745
Малеиновая кислота	-0,07292 	-0,28046 	0,20754
Янтарная кислота	-0,01101 	-0,27518 	0,26417
Винная кислота	-0,03833 	-0,2669 	0,22857
Адипиновая кислота	-0,00101 	-0,27756 	0,27655

Величина энергетической щели возрастает с 0,20745 а.е. для щавелевой кислоты до 0,26417 а.е. для янтарной кислоты и 0,27655 а.е. для адипиновой кислоты. Сравнение димеров кислот с одинаковым углеродным скелетом показало, что устойчивость увеличивается при наличии кратных связей (ΔE для

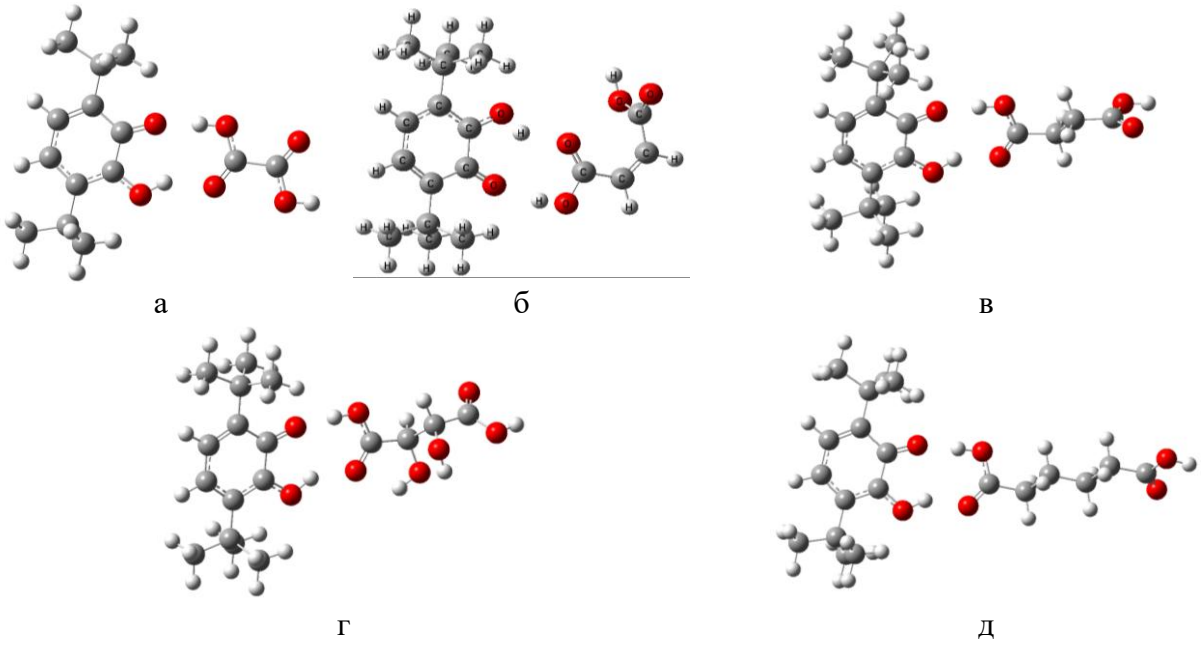
малеиновой кислоты 0,20754 а.е.), а реакционная способность увеличивается при введении гидроксизаместителей (ΔЕ для винной кислоты 0,22857 а.е.).

Еще одним методом изучения прочности Н-связей является анализ естественных орбиталей связи (NBO).

NBO-анализ показывает роль межмолекулярного орбитального взаимодействия в димере вследствие переноса заряда. Таким образом, зная заряды на атомах O_1–H....O_2 циклов, образующихся за счет водородных связей в димерах дикарбоновых кислот, можно оценить электростатические силы, влияющие на прочность водородной связи.

По нашим расчетным данным заряд на атоме О1 карбоксильных групп увеличивается в ряду: щавелевая кислота (–0,624) < янтарная кислота (–0,663) < адипиновая кислота (–0,670). Заряд на атоме водорода уменьшается в одном и том же порядке для всех кислот: щавелевая кислота (0,525) > янтарная кислота (0,523) > адипиновая кислота (0,521). Это означает, что электронная плотность на атоме водорода увеличивается. В результате водородная связь становится более прочной при увеличении длины углеродной цепи у алифатических кислот.

На основании результатов многочисленных исследований по протонному обмену между семихиноновыми радикалами и Н-кислотами возникли представления об образовании комплекса с водородной связью (ВС), имеющего циклическое строение.



а – щавелевой кислоты; б – малеиновой кислоты; в – янтарной кислоты; г – винной кислоты; д – адипиновой кислоты с 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксилом

Рисунок 28 - Пространственные конформации комплексов за счет водородных связей

На рисунке 28 показана пространственная структура межмолекулярного комплекса изученных дикарбоновых кислот с 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксильным радикалом. Структура была получена методом полной

геометрической оптимизации в рамках теории функционала плотности. Это обеспечило точное определение всех ключевых параметров молекулы.

Вследствие этого в ряде комплексов наблюдается различная прочность водородных связей: от комплексов с щавелевой кислотой (1,84 Å) до комплексов с янтарной (1,78 Å) и адипиновой кислотой (1,67 Å). Более короткая длина межмолекулярного мостика O-H…O указывает на усиление водородной связи, что, в свою очередь, обеспечивает возможность более быстрого переноса или обмена протона между участвующими молекулами.

Наличие в молекулах кратных связей (малеиновая кислота, R(O–H...O) = 1,89 М) и гидроксозаместителей (винная кислота, R(O–H...O) = 1.85 Å) снижает устойчивость водородных связей по сравнению с аналогичными молекулами.

Для прогнозирования способности к комплексообразованию мы проанализировали энергию комплексообразования (ΔЕк.о.) в исследуемых кислотах с орто-замещенным семихиноновым радикалом (таблица 13). Параметр рассчитывался по следующему уравнению:

$$\Delta Ек.о.= (Екислота + Ерадикал) – Екомплекс \quad (63)$$

где Екислота – расчетные значения энергии молекулы кислоты;

Ерадикал – расчетные значения энергии молекулы 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила;

Екомплекс – расчетные значения энергии молекулы кислотного комплекса с семихинонным радикалом.

Таблица 13 - Энергии комплексообразования некоторых дикарбоновых кислот с 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксилом DFT/B3LYP 6-31+G(d,p)

Дикарбоновые кислоты	$E_{кислота}$, а.е.*	$E_{радикал}$, а.е.*	$E_{комплекс}$, а.е.*	$\Delta E_{к.о.}$, кДж·моль$^{-1}$
Щавелевая	-378,3243833	-696,6086038	-1074,954094	55,42
Малеиновая	-455,7405525	-696,6086038	-1152,370308	55,53
Янтарная	-456,9742366	-696,6086038	-1153,604634	57,22
Винная	-607,4032232	-696,6086038	-1304,033289	56,35
Адипиновая	-535,6104668	-696,6086038	-1232,240235	55,57
Октандионовая	-614,2422408	-696,6086038	-1310,871977	55,48
* – 1 а.е. = 2625,5 кДж·моль$^{-1}$				

Результаты компьютерного моделирования показывают, что энергия комплексообразования с увеличением числа звеньев цепи –(CH_2)– в ряду янтарной (ΔЕк.о. = 57,22 кДж·моль$^{-1}$) > адипиновой (ΔЕк.о. = 55,57 кДж·моль$^{-1}$) > октандионовая (ΔЕк.о. = 55,48 кДж·моль$^{-1}$) кислот снижается. Наименьшее значение энергетического параметра имеет щавелевая кислота, не содержащая метиленовой группы (ΔЕк.о. = 55,42 кДж·моль$^{-1}$). Видно, что наличие кратной связи в малеиновой кислоте (ΔЕк.о.=55,53 кДж·моль$^{-1}$) или гидроксизаместителей в винной кислоте (ΔЕк.о.=56,35 кДж·моль$^{-1}$) также

приводит к снижению энергии комплексообразования по сравнению с янтарной кислотой.

В соответствии с экспериментом [57, p. 4-9] были найдены значения щели ВЗМО-НСМО между граничными орбиталями в молекулах комплексов (таблица 14).

В ряду комплексов с кислотами от щавелевой к янтарной и до адипиновой величина зазора между ОЗМО-НСМО уменьшается в диапазоне от 0,08074 до 0,0807 а.е. Таким образом, увеличение углеродного скелета дикарбоновой кислоты повышает способность к комплексообразованию за счет образующихся более сильных водородных связей. Интересно отметить, что двойная связь в малеиновой кислоте способствует более низкому значению энергетической щели, по сравнению с щавелевой кислотой. Наличие гидрокси-заместителей в винной кислоте, наоборот повышает разницу энергий между граничными орбиталями до 0,0808 а.е.

Таблица 14 – ОЗМО-НСМО зазор в комплексе дикарбоновых кислот с 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксилом, рассчитанный методом DFT в приближении B3LYP с базисным набором 6-31+G(d,p)

Димерные соединения карбоновых кислот	$E_{(НСМО)}$, а.е.	$E_{(ОЗМО)}$, а.е.	ΔE, а.е.
Щавелевая кислота	-0,13290	-0,21364	0,08074
Малеиновая кислота	-0,14055	-0,22124	0,08069
Янтарная кислота	-0,12874	-0,20945	0,08071
Винная кислота	-0,13542	-0,21622	0,0808
Адипиновая кислота	-0,12616	-0,20686	0,0807

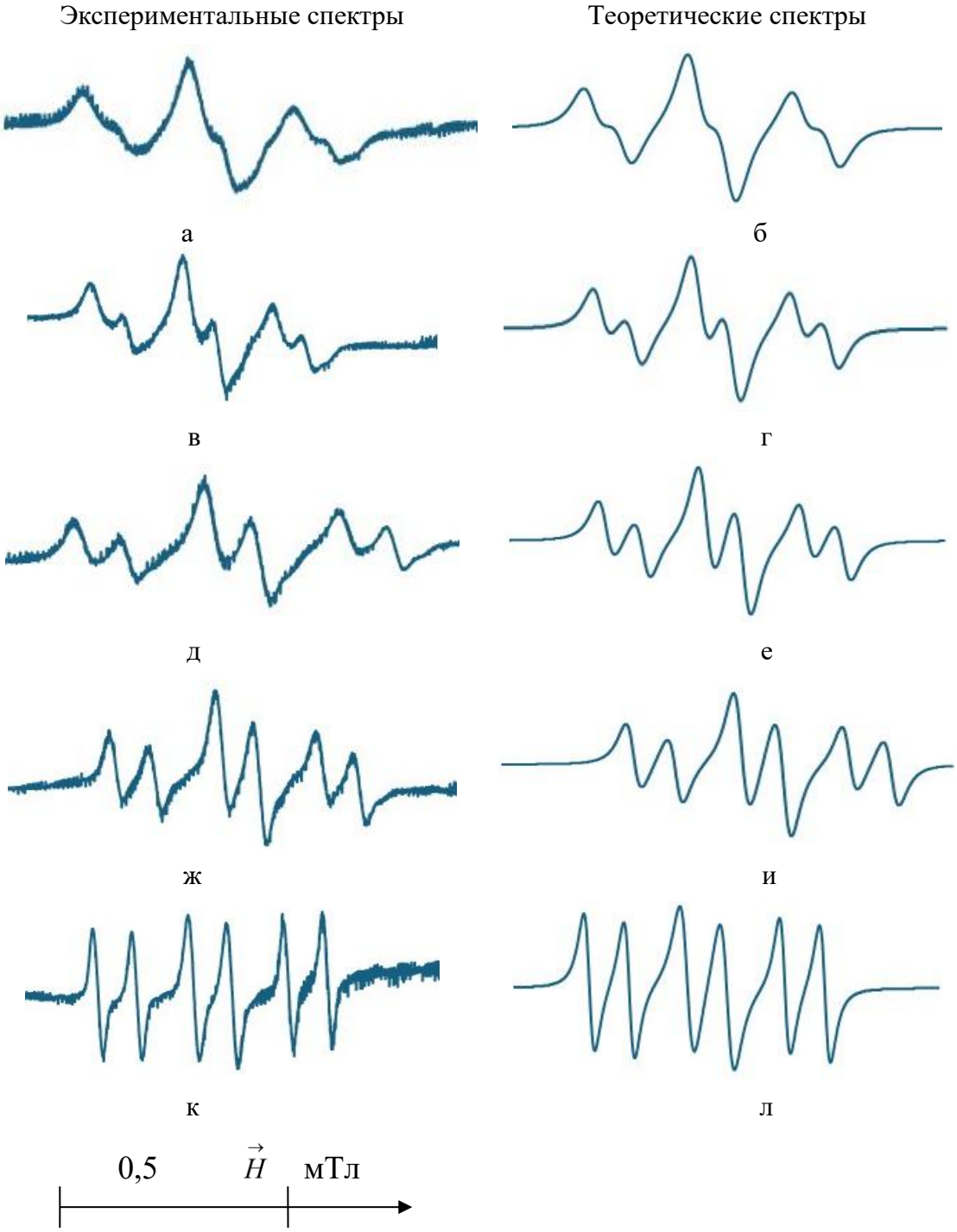
Для продолжения изучения природы протонных взаимодействий были проведены спектроскопические измерения ЭПР для ряда аминокислот. Это позволило расширить представления о механизмах протонного обмена и переноса в аналогичных системах.

3.6 ЭПР-спектроскопические исследования некоторых аминокислот

Хорошо известно, что аминокислоты играют важную роль в химических и биологических процессах [161]. Антраниловая кислота (АК) - незаменимый участник различных процессов биосинтеза. N-фенилантраниловая кислота (N-PhAA) используется в различных областях фармацевтической и органической химии. Служит исходным материалом для синтеза биологически активных соединений, лекарств, красителей, парфюмерных продуктов и многих других веществ. Поэтому неудивительно, что физико-химические свойства антраниловой кислоты и ее производных в последнее время активно изучаются как экспериментальными, так и квантово-химическими методами [162, 163].

Исследования проводили в дегазированном насыщенном растворе N-ФАК в толуоле [164]. На рисунке 29 представлены спектры ЭПР радикала I с N-фенилантраниловой кислотой в растворе толуола (концентрация N-ФАК

0,09 моль·л$^{-1}$) в зависимости от температуры. Спектры ЭПР спинового зонда - стабильного семихинонного радикала 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила представлены триплетом дублетов.



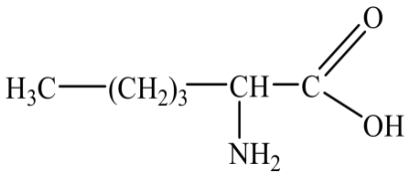
а, б – $k_{обм}$ = 3,56 · 10^8 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при 397К; в, г – $k_{обм}$= 2,76 · 10^8 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при 382К; д, е – $k_{обм}$= 2,44 · 10^8 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при 374К; ж, и – $k_{обм}$= 1,33 · 10^8 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при 351К; к, л – $k_{обм}$= 3,11 · 10^7 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ при 295К

Рисунок 29 - Слева: температурно-зависимые спектры ЭПР системы 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил + N-фенилантраниловая кислота в толуоле

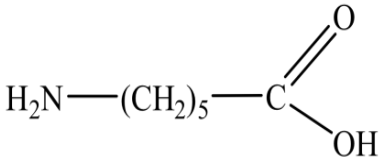
Как видно из рисунка 29, каждый компонент триплета (aH = 0,392 мТл) за счет взаимодействия неспаренного электрона с кольцевыми протонами и расщепляется на дублет (aHOH = 0,162 мТл) за счет протона OH-группы, который практически не изменяется в течение широкого температурного диапазона. Спектральная картина меняется при добавлении кислоты к толуольному раствору радикала и при нагревании системы. При низких температурах гидроксильное расщепление замедлено из-за сниженной подвижности протонов. С ростом температуры линии ЭПР-спектра уширяются вследствие ускорения межмолекулярного протонного обмена, что вызывает динамическое усреднение сверхтонкого взаимодействия.

Получающийся комплекс из-за водородной связи между N-ФАК и радикалом довольно прочный. Этот эффект снижает скорость внутримолекулярной таутомерии в радикале. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности центральных компонент триплета (рисунок 29д).

Далее представлены ЭПР-спектроскопические исследования радикала с 2-аминогексановой кислотой и 6-аминогексановой кислотой в среде индифферентного растворителя – толуола [54, p. 69-75].



2-аминогексановая кислота



6-аминогексановая кислота

Экспериментальные и смоделированные ЭПР-спектры системы 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксильный радикал - 6-аминогексановая кислота в толуоле представлены на рисунке 30. Уширение линий сверхтонкой структуры с увеличением температуры указывает на протонный обмен. Это подтверждает протекание межмолекулярной реакции протонного переноса.

Уменьшение центральных компонент триплета спектра ЭПР (рисунок 30) указывает на замедление миграции протонов между атомами кислорода в радикале. Это означает, что образующийся интермедиат семихинонового радикала с кислотой достаточно стабилен.

Кинетические параметры межмолекулярного протонного обмена 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила с N-фенилантраниловыми кислотами рассчитывали с помощью программы на алгоритмическом языке Fortran, представленной в таблице 15. Кинетические параметры некоторых кислот также представлены в таблице 15 [36, p. 4-185; 123, с. 419-421].

Сравнение кинетических параметров протонного обмена N-фенилантраниловой кислоты с аналогичными параметрами антраниловой кислоты показывает, что скорость обмена несколько ниже, а активационный барьер выше на 3 кДж·моль$^{-1}$, как показано в таблице 15. Уменьшение скорости реакции, возможно, связано с образованием более прочного внутримолекулярного комплекса между карбоксильной группой и аминогруппой

кислоты. Связанное с атомом азота аминогруппы второе бензольное кольцо действует на образующийся комплекс.

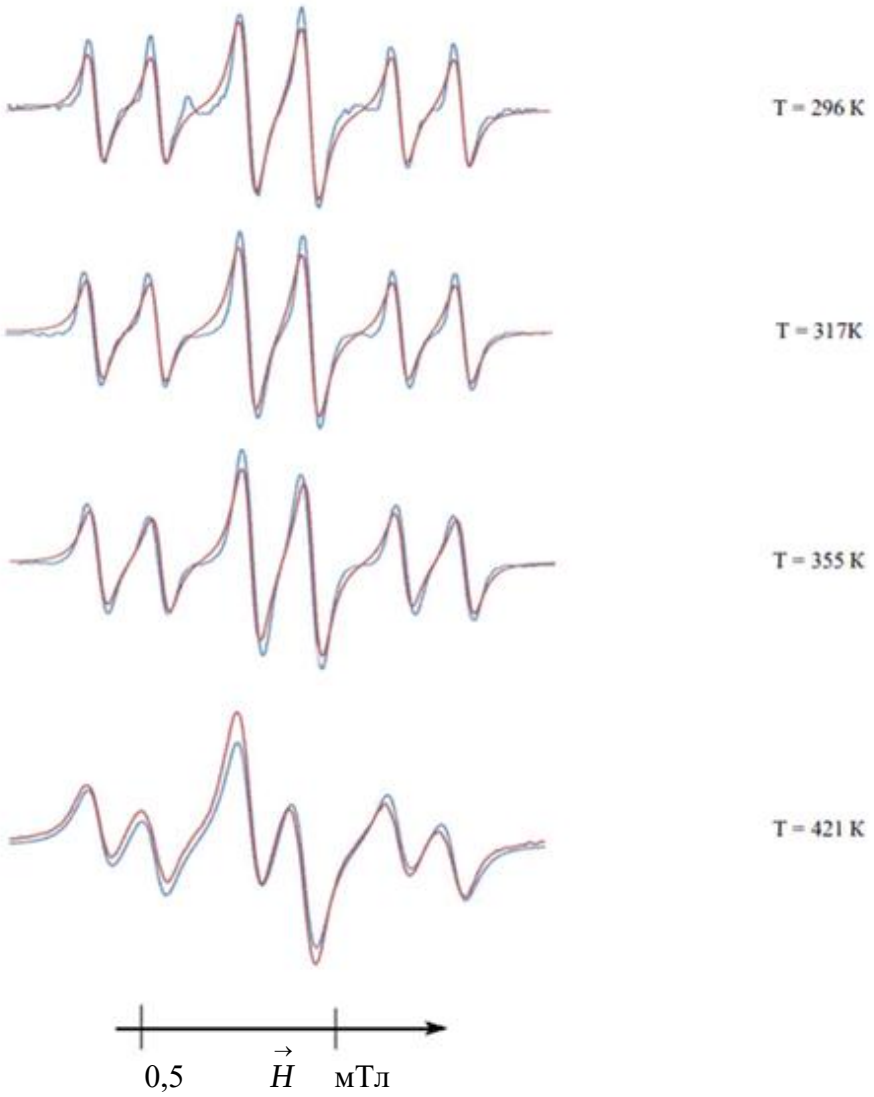


Рисунок 30 - Спектры ЭПР 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила + ε-аминокапроновой кислоты в толуоле при различных температурах

Примечания:
1. Концентрация ε-аминокапроновой кислоты 0,05 моль·л$^{-1}$.
2. Синяя линия - экспериментальный спектр; красная линия - смоделированный спектр

Таблица 15 - Кинетические параметры быстрых реакций межмолекулярного протонного обмена радикала I с различными ОН-кислотами в растворе толуола

Н-кислоты	$K_{обмен}$ (293K) л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	$k^{o}_{обмен}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	E_a кДж·моль$^{-1}$	pK_a
Бензойная	$(1,3\pm0,1)\cdot10^{8}$	$(6,01\pm0,2)\cdot10^{9}$	9,3±0,9	4,18
Салициловая	$(1,5\pm0,1)\cdot10^{7}$	$(8,6\pm0,3)\cdot10^{9}$	15,5±0,5	3,00
Антраниловая 2-аминобензойная	$(1,7\pm0,2)\cdot10^{8}$	$(9,3\pm0,2)\cdot 10^{9}$	9,7 ±0,2	4,95
3-аминобензойная	$(2,5\pm0,2)\cdot10^{8}$	$(7,2\pm0,5)\cdot10^{9}$	8,2±0,9	4,73
4-аминобензойная	$(2,9\pm0,1)\cdot10^{8}$	$(1,52\pm0,2)\cdot10^{10}$	9,6±0,9	4,64
N-фенилантраниловая	$(3,1\pm0,2)\cdot10^{7}$	$(9,2\pm0,1)\cdot10^{9}$	13,8±1,1	5,28

На основании полученных данных следует сделать выводы: сравнение протолитических свойств N-фенилантраниловой кислоты показало, что эта кислота была самой слабой из представленных кислот. Молекулярная структура N-фенилантраниловой кислоты характеризуется практически компланарным расположением карбоксильной группы и атома азота ароматического кольца. Неподеленная электронная пара атома азота участвует в сопряжении с π-системой ароматических колец, что способствует дополнительной делокализации электронной плотности. Вероятно, такая компланарность связано с тем, что внутри молекулы образуется водородная связь между атомом кислорода карбоксильной группы и атомом водорода аминогруппы. Различия в протолитических свойствах антраниловой и N-фенилантраниловой кислот, по-видимому, связаны с влиянием второго ароматического кольца, присоединенного к атому азота. Его электронные эффекты оказывают влияние на распределение электронной плотности и на кислотные характеристики соединения. Из кинетических данных следует, что N-фенилантраниловая кислота обладает наименьшим значением протолитической способности по сравнению с аминобензойными кислотами.

Таблица 16 - Кинетические параметры реакций межмолекулярного протонного обмена между радикалом I и H-кислотами в растворе толуола

H-кислоты	$K_{обмен}$ (293K) л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	$k^{o}_{обмен}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	E_a кДж·моль$^{-1}$	pK_a
2-аминогексановая	$(3,6\pm0,4)\cdot10^{7}$	$(2,0\pm0,3)\cdot10^{10}$	15,4±0,7	2,34 9,83
6- аминогексановая	$(2,9\pm0,2)\cdot10^{7}$	$(5,9\pm0,6)\cdot10^{10}$	18,6±3,6	4,43
Гексановая	$(8,0\pm0,2)\cdot10^{7}$	$(2,8\pm0,2)\cdot10^{9}$	8,7±0,5	4,88
2-анилинобензойная	$(3,1\pm0,2)\cdot10^{7}$	$(9,2\pm0,3)\cdot10^{9}$	13,8±1,1	5,28
додекан-1-амин	$(1,0\pm0,02)\cdot10^{9}$	$(3,6\pm0,2)\cdot10^{9}$	3,1±0,2	10,63

В таблице 16 для сравнения приведены аналогичные параметры гексановой, гександиовой, 2-аминобензойной кислот и додекан-1-амина [23, p. 58-64; 53, с. 35-38]. Также были определены параметры активации протонного обмена, указанные в таблице 17.

Таблица 17 - Параметры активации протонного обмена 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила кислотами. Растворитель – толуол

Кислоты	$\Delta G^{\#}$ кДж·моль$^{-1}$	$\Delta H^{\#}$ кДж·моль$^{-1}$	$\Delta S^{\#}$ Дж·К·моль$^{-1}$
N-фенилантраниловая	33,0±1,0	19,3±0,8	-46,1±2,1
2-аминогексановая	36,5±1,1	12,3±0,8	-81,0±2,3
6-аминогексановая	40,3±1,6	28,3±1,2	-40,4±3,4

Анализ данных показывает, что 2- и 6-аминогексановые кислоты в толуоле, несмотря на их амфотерный характер, реагируют со спиновым зондом со скоростью близкой к скорости реакции протонного обмена у алифатических монокарбоновых кислот (например гексановой кислоты). Величина этой

скорости далека от скоростей с алифатическими аминами [23, p. 58-64]. Это говорит о том, что процесс протонного обмена участвует именно протон карбоксильной группы аминогексановой кислоты. Обмен протонов будет происходить одновременно и в аминогруппе, и в карбоксильной группе. Это должно было бы сильно увеличить скорость реакции (как минимум на порядок) как в случае с дикарбоновыми кислотами, однако этого не наблюдается. Также установлено, что реакция протонного обмена с 2- и 6-аминогексановыми кислотами имеет высокую энергию активации. В этих системах между амино- и карбоксильными группами аминогексановой кислоты происходят конкурирующие внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Эти взаимодействия особенно выражены в 6-аминогексановой кислоте. В этой молекуле функциональные группы расположены на концевых позициях. Гибкость углеродного состава позволяет формировать относительно стабильные молекулярные структуры. Все эти процессы отрицательно влияют на межмолекулярный комплекс и приводят к увеличению активационного барьера. Аналогичная ситуация наблюдается при реакции 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила с 2-аминобензойной кислотой.

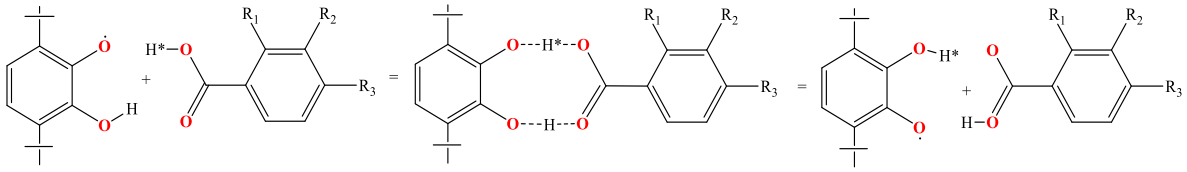
Реакцию межмолекулярного протонного обмена со спиновым зондом 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил проводили для 2-аминогексановой и 6-аминогексановой кислот. В обмене участвовало карбоксильная группа. Протолитические свойства этих изомеров в толуоле похожи на свойства алифатических монокарбоновых кислот и ароматических аминокислот. Высокий энергетический барьер реакций связан с тем, что в системе есть внутри- и межмолекулярные взаимодействия между карбоксильной и аминогруппами, которые характерны для аминокислот. Эти взаимодействия мешают стабильному образованию промежуточного комплекса.

3.7 Квантово-химические расчеты протолитической способности некоторых замещенных бензойных кислот

В этом разделе рассматриваются результаты квантово-химического анализа протолитического поведения ряда замещённых бензойных кислот в присутствии 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксильного радикала. Особое внимание уделено оценке влияния природы и положения заместителей в ароматическом кольце на кислотные характеристики и особенности межмолекулярного взаимодействия в образующихся комплексах [55, p. 143-150]. Расчеты теории функционала плотности (DFT) с функционалом UB3LYP и базисным набором 6-31G+(d, p) с учетом дисперсии с исходной функцией затухания D3 с генерацией электростатических потенциалов. Для каждого комплекса отдельно оптимизировались структуры исходного, конечного и переходного состояний, при этом дополнительно анализировались распределения электростатического потенциала, чтобы не потерять тонкие изменения в зоне взаимодействия [165]. Для нахождения переходного состояния использовались процедуры QST3, подлинность переходного состояния оценивалась по наличию мнимой частоты нормальных колебаний вдоль координаты реакции и ее величине. Профиль ППЭ, динамика распределения

заряда и дипольный момент в ходе исследуемого процесса рассчитывались с использованием процедуры собственной координаты реакции (IRC) с оптимизацией всех геометрических параметров [166]. Влияние растворителя (толуола) учитывали с помощью модели поляризуемого континуума (PCM) [167].

В целом реакцию протонного обмена между радикалом I и исследуемыми бензойными кислотами можно представить в следующем виде:



(64)

где R1 = R2 = R3 =H для незамещенной бензойной кислоты;

R1 = NO_2 (или Cl), R2 = R3 =H для орто-замещенной бензойной кислоты;

R2 = NO_2 (или Cl), R1 = R3 = H для метазамещенной бензойной кислоты;

R3 = NO_2 (или Cl), R1 = R2 = H для паразамещенной бензойной кислоты.

Как видно из уравнения 63, протонному обмену способствует образование циклического комплекса между радикалом I и кислотой как исходное состояние S1 системы (рисунок 31а). Переходное состояние системы TS характеризуется примерно равным удалением обоих атомов водорода от взаимодействующих молекул (рисунок 31б). В конечном состоянии S2 фиксируется обмен атомами водорода между радикалом I и кислотой (рисунок 31в).

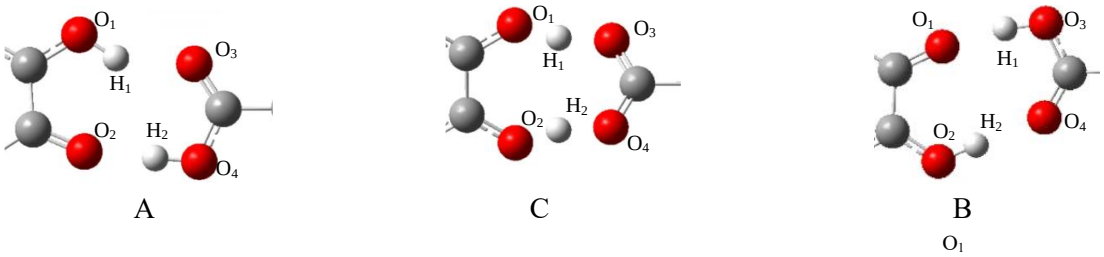


Рисунок 31 - Фрагменты структур циклического комплекса начальная (слева - A), переходного состояния (в середине - C) и продукта (справа - B)

Методом UB3LYP/6-31G+(d,p) была проведена оптимизация геометрических параметров исследуемых соединений. В результате получены равновесные структуры 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксильного радикала (I), а так же ряда замещенных бензойных кислот. К числу последних относятся о-, м- и п-нитробензойные кислоты (о-NBA, м-NBA, п-NBA) и о-, м- и п-хлорбензойные кислоты (о-ClBA, м-ClBA, п-ClBA). Оптимизированные молекулярные структуры соединений представлены на рисунке 32.

В качестве партнера в реакции протонного обмена использовали спин-зонд 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксильный радикал I. Для этого радикала I ранее нами с помощью динамической ЭПР-спектроскопии были получены кинетические данные межмолекулярных процессов переноса и обмена протона с

различными основаниями и кислотами в неводных средах [53, p. 35-38; 54, p. 69-72].

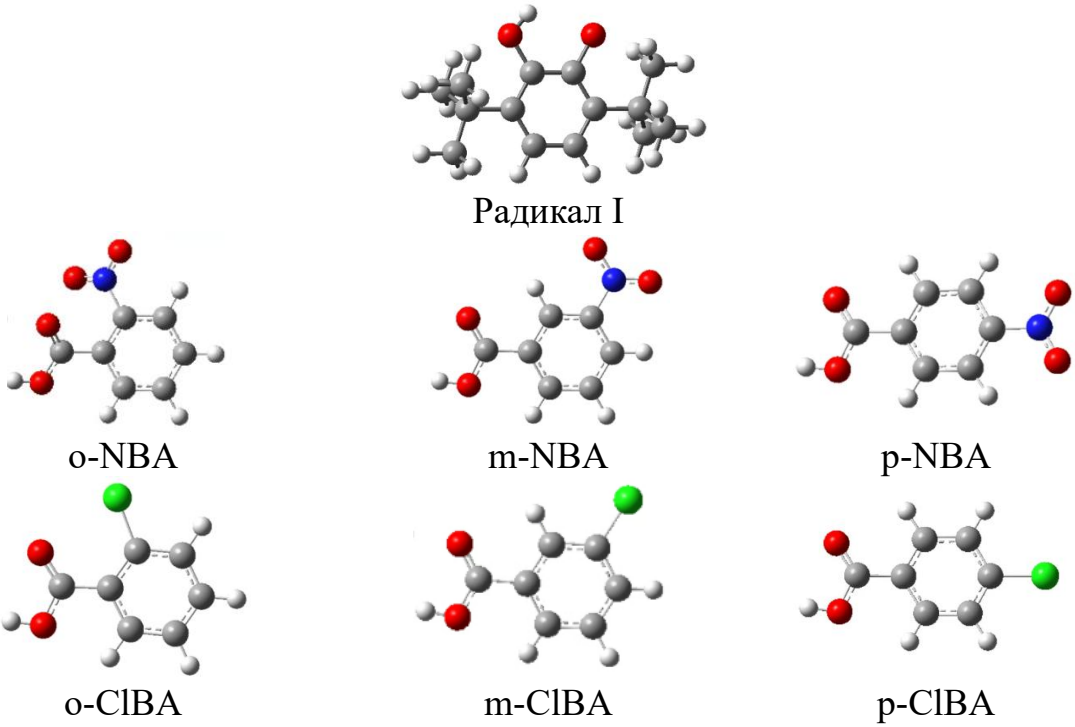
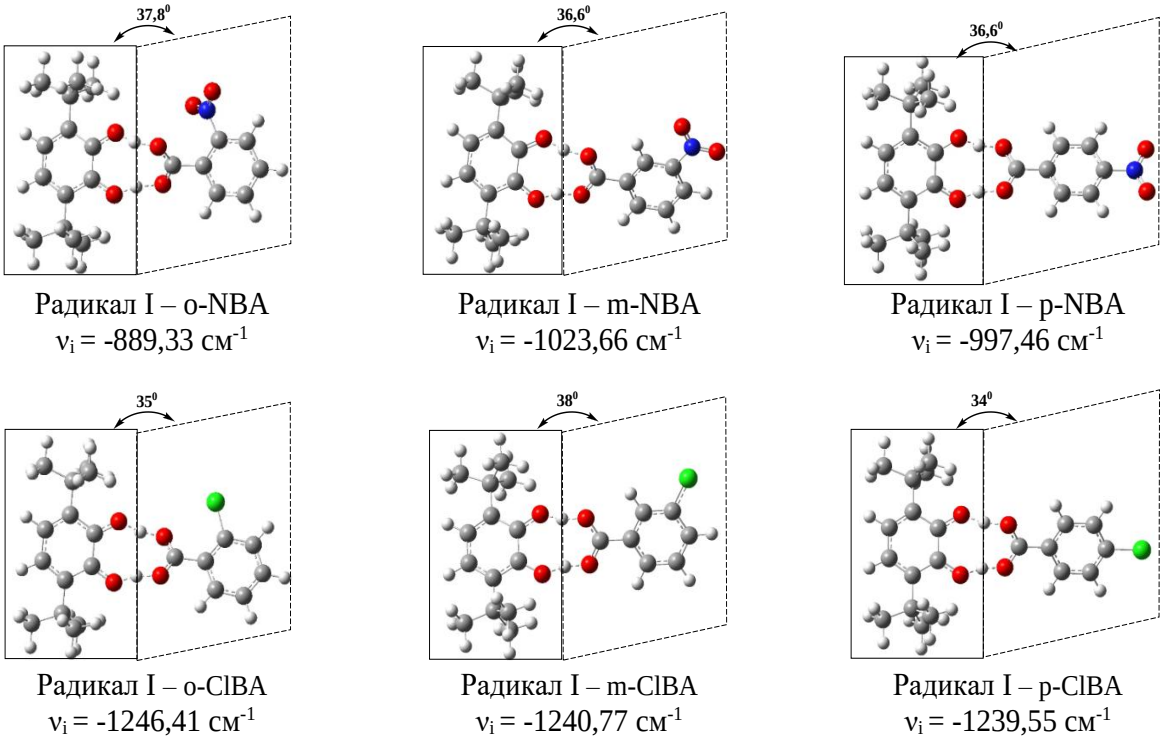


Рисунок 32 - Оптимизированные структуры молекул



Радикал I – o-NBA
ν_i = -889,33 см$^{-1}$

Радикал I – m-NBA
ν_i = -1023,66 см$^{-1}$

Радикал I – p-NBA
ν_i = -997,46 см$^{-1}$

Радикал I – o-ClBA
ν_i = -1246,41 см$^{-1}$

Радикал I – m-ClBA
ν_i = -1240,77 см$^{-1}$

Радикал I – p-ClBA
ν_i = -1239,55 см$^{-1}$

Рисунок 33 – TS-структуры пути протонного обмена радикала I – бензойные кислоты, vi – мнимая частота колебаний

В соответствии с рисунком 33, следующим шагом была оптимизация геометрии исходного S1, конечного S2 и переходного TS состояний исследованных комплексов между радикалом I и бензойными кислотами.

Планарность циклического фрагмента нарушается при формировании переходного состояния. Например, если в начальном и конечном состояниях двугранный угол между радикальной и кислотной частями комплекса равен 0°, то в переходном состоянии он уже равен 37,8° в случае орто-замещенного изомера кислоты и 36,6° в случае мета- и пара-замещенных изомеров. Следует уточнить, что если в случае орто-замещенной кислоты изменение сопровождается лишь искажением плоскости циклического фрагмента, то для мета- и -пара замещенных кислот вращается также фенольное кольцо нитробензойной кислоты. При этом ароматические кольца о-изомера кислоты и радикала развернулись на 9° относительно друг друга.

Аналогичное изменение двугранного угла между плоскостями бензольных колец радикала и кислоты наблюдается в комплексах с изомерами хлорбензойных кислот: угол поворота составляет 35° в случае o-ClBA, 38° – в случае m-ClBA и 34° в случае p-ClBA.

Полученная мнимая частота колебаний переходного состояния, соответствующего переносу протона, равна: –889,33 $см^{-1}$ для o-NBA, –1023,66 $см^{-1}$ для м-NBA, –997,46 $см^{-1}$ для п-NBA и –1246,41 $см^{-1}$ для o-ClBA, –1240,77 $см^{-1}$ для м-ClBA и –1239,55 $см^{-1}$ для p-ClBA.

Ряд геометрических параметров, представляющих наибольший интерес для настоящего исследования, был получен в результате оптимизации структур комплексов радикала I с бензойными кислотами. Соответствующие данные приведены в таблицах 18, 19 (нумерация атомов соответствует рисунку 31).

Таблица 18 - Длины связей в циклическом фрагменте комплексов радикал I – NBA

-	$R(O_1H_1)$, Å	$R(H_1O_3)$, Å	$R(O_2H_2)$, Å	$R(H_2O_4)$, Å	$R(O_1O_3)$, Å	$R(O_2O_4)$, Å
o-NBA						
A	0,9916	1,78919	1,60677	0,99902	2,70052	2,60535
C	1,13052	1,28989	1,13287	1,28364	2,40569	2,39966
B	1,60164	1,00074	0,9924	1,76537	2,60223	2,68356
m-NBA						
A	0,99262	1,77182	1,60938	0,99843	2,68551	2,60773
C	1,14308	1,27078	1,14178	1,2718	2,39692	2,39703
B	1,60301	0,99958	0,99277	1,76721	2,60259	2,68243
p-NBA						
A	0,99241	1,77262	1,60743	0,99887	2,686	2,60626
C	1,13999	1,27477	1,14001	1,27472	2,3978	2,39778
B	1,60724	0,99885	0,99225	1,77409	2,60605	2,68807

На основании данных, представленных в таблицах 18, 19, был проведен анализ межатомных расстояний в комплексах. Показано, что в комплексах радикала I с замещенным NBA длина водородного мостика в исходных

молекулах изменяется в небольшом диапазоне от 2,6 до 2,7 Å, при этом в переходном состоянии R(O1O2) составляет 2,4 Å. В случае комплексов радикала I с замещенным ClBA отмечено, что длина водородного мостика в исходных молекулах изменяется в небольшом диапазоне от 2,62 до 2,66 Å, тогда как в переходном состоянии R(O1O2) составляет 2,38 Å.

Таблица 19 - Длины связей в циклическом фрагменте комплексов радикал I – ClBA

-	$R(O_1H_1)$, Å	$R(H_1O_3)$, Å	$R(O_2H_2)$, Å	$R(H_2O_4)$, Å	$R(O_1O_3)$, Å	$R(O_2O_4)$, Å
o-ClBA						
A	0,99491	1,73996	1,62713	0,9959	2,65933	2,62301
C	1,19869	1,20249	1,19624	1,20579	2,38601	2,38647
B	1,62474	0,99685	0,9952	1,74141	2,62158	2,66096
m-ClBA						
A	0,99469	1,74959	1,61759	0,99683	2,66757	2,61442
C	1,18599	1,216	1,18619	1,2162	2,38613	2,38619
B	1,62098	0,99671	0,9947	1,749	2,61766	2,66685
p-ClBA						
A	0,99506	1,74442	1,62433	0,99626	2,66334	2,62057
C	1,20062	1,20038	1,20082	1,20041	2,38508	2,3854
B	1,62367	0,99634	0,99509	1,74385	2,62	2,66291

Следующим шагом была оценка энергии активации изучаемого процесса протонного обмена. На рисунках 34, 35 показаны рассчитанные энергии минимумов и переходных состояний для изученных комплексов. Энергии активации ΔE двухпротонного переноса между структурами стабильных комплексов A и B и переходного состояния C приведены в таблице 20.

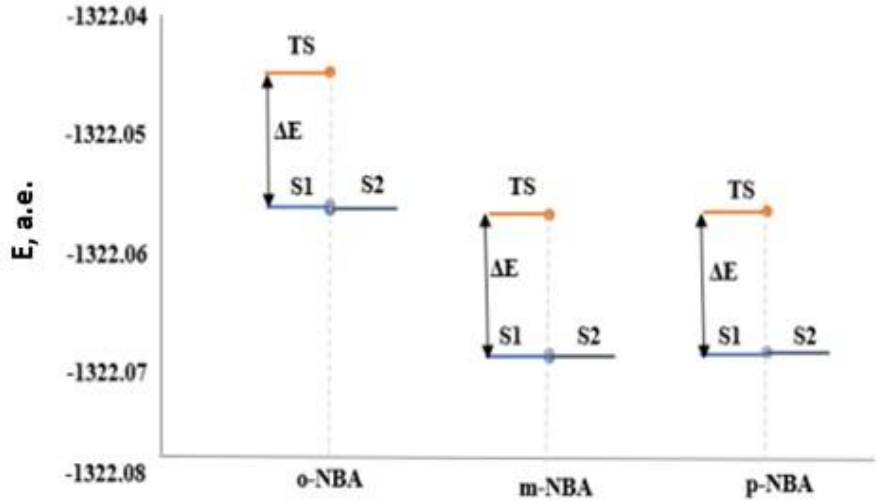


Рисунок 34 - Энергетические минимумы и переходные состояния комплексов радикал I – NBA

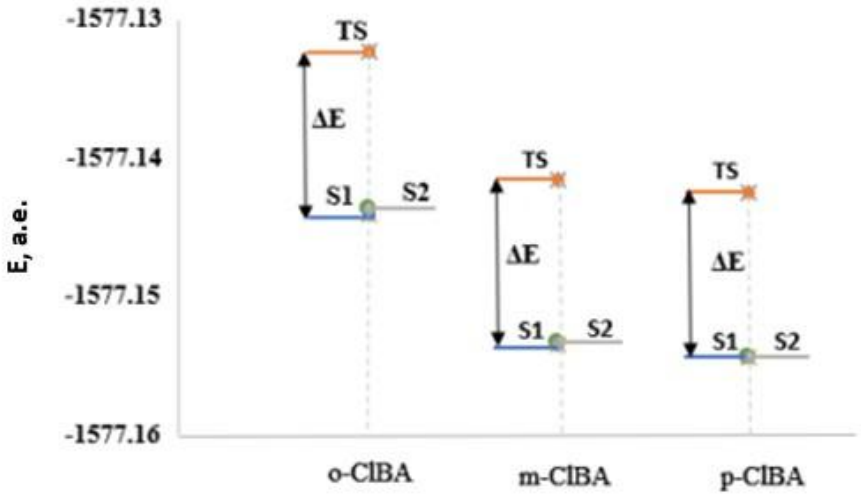


Рисунок 35 - Энергетические минимумы и переходные состояния комплексов радикал I – ClBA

Таблица 20 - Активационные характеристики процессов переноса в межмолекулярных комплексах замещенных ароматических кислот и семихинонного радикала 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила

Кислоты	ΔE, кДж·моль$^{-1}$		
	NBA (газовый)	NBA (в толуоле)	ClBA
о-кислота	29,55	30,20	30,33
m-кислота	30,71	29,66	31,16
p-кислота	30,79	29,65	30,99

Как видно из таблицы 20, активационные кинетические характеристики возрастают в ряду комплексов: о- NBA < м- NBA < п- NBA, а в комплексах с ClBA максимальное значение соответствует комплексу с m-ClBA. Из расчета видно, что комплексы с о-изомерами более устойчивы. В случае о-изомеров исследованных кислот мы имеем минимальный барьер активации примерно равный 29 кДж·моль$^{-1}$, а в случае м-изомера ClBA он составляет более 30 кДж·моль$^{-1}$.

Теоретические значения энергии активации превышают экспериментальные, поскольку в расчетах она определяется относительно предреакционного комплекса, тогда как экспериментальная энергия активации характеризует температурную зависимость наблюдаемой скорости реакции. Учёт влияния толуола методом PCM показал малый отклик среды, что обусловлено неполярным характером реакции. IRC-анализ подтвердил непрерывную связь переходного состояния с исходным и конечным комплексами, что доказывает согласованный характер переноса протонов в рамках предложенной модели. Поэтому расчётные результаты рассматриваются как качественная характеристика исследуемых процессов, а не как прямое количественное воспроизведение экспериментальных значений энергии активации.

Чтобы лучше понять нашу модель протонного обмена, следующим шагом было изучение изменения распределения заряда, дипольного момента, электростатического потенциала и спиновой плотности в системе радикал I – о-NBA в ходе реакции. На рисунке 36 показано изменение распределения заряда на взаимодействующих атомах O и H комплекса радикал I – о- NBA в ходе реакции.

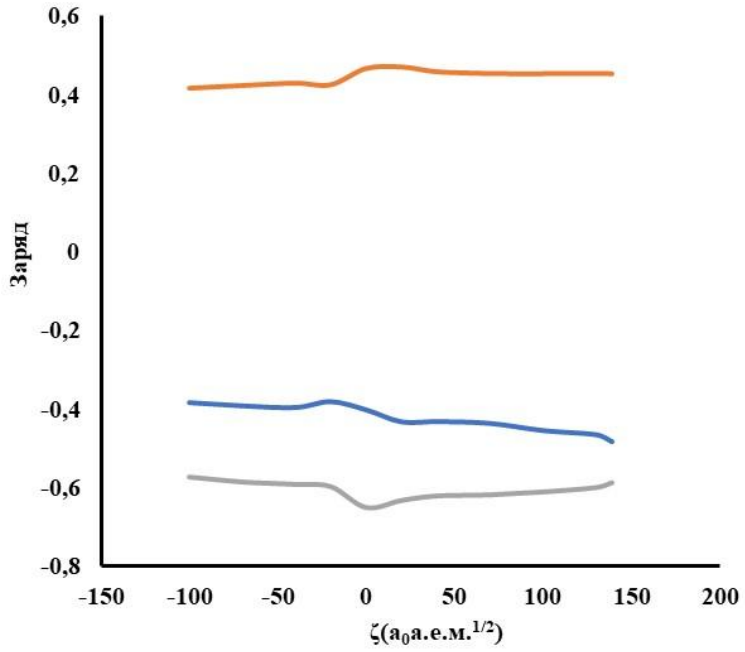


Рисунок 36 - Зарядовая динамика в комплексе о-NBA – Радикал I. Заряды показаны для атома кислорода радикала (синий), атома кислорода кислоты (серый) и водорода (красный)

Как показано на рисунке 36, во время реакции перенос заряда отсутствует. Так, заряд на атоме водорода кислоты H2 изменяется в пределах от +0,42 до +0,46e, тогда как заряд на радикальном атоме кислорода O1 изменяется в пределах от –0,38 до –0,48e, а заряд на атоме кислоты O3 атом кислорода изменяется в диапазоне от –0,57 до –0,65e. Сравнение динамики распределения заряда в системе радикал I – изомеры нитробензойных кислот с феноксирадикалом – фенол и 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксирадикалом – 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол показывает, что значения изучаемой системы занимают промежуточное положение между значениями системы незамещенный феноксирадикал – фенол и системы бензильный радикал – толуол [68, p. 2932-2936].

Аналогичный анализ динамики распределения заряда комплекса семихинонного радикала с хлорбензойной кислотой показал, что заряд на атоме водорода кислоты H2 изменяется в пределах от +0,25 до +0,53e, а заряд на атоме кислорода радикала O1 варьируется от –0,28 до –0,59e, а заряд атома кислорода кислоты O3 – в диапазоне от –0,32 до –0,59e. Столь небольшие изменения в распределении заряда указывают на то, что переносится атом водорода, а не протон. Следует отметить, что ранее исследования внутримолекулярной

таутомерии самого радикала также показали перенос атома водорода [71, p. 1412].

На основании вышесказанного можно предположить, что наша вычислительная модель моделирует механизм HAT для исследуемого процесса. Хотя не исключено, что в обмене протонами происходит одновременно несколько конкурирующих механизмов, включая как механизм PCET, так и туннелирование протонов.

Следующим шагом был анализ динамики дипольного момента в ходе реакции протонного обмена в системе радикал радикал I – o-NBA (рисунок 37).

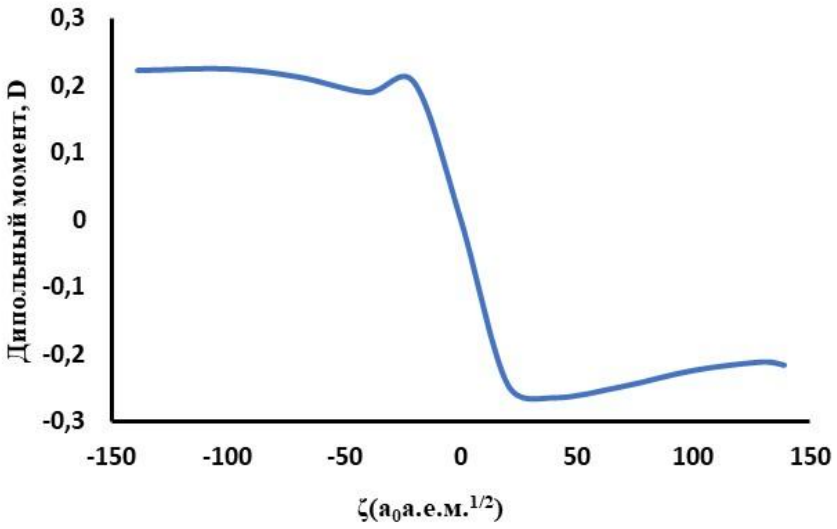
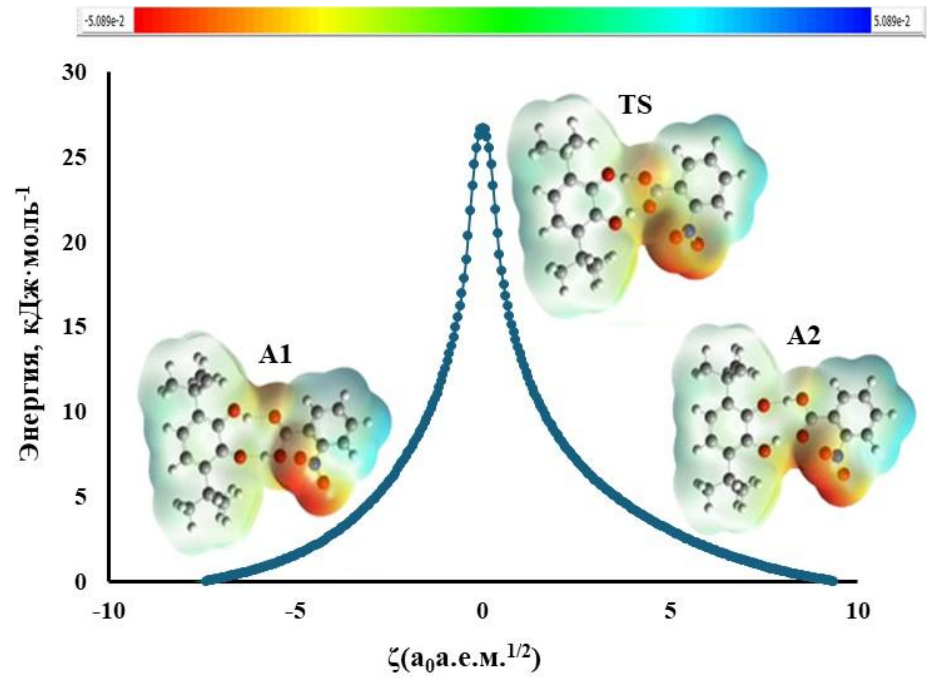


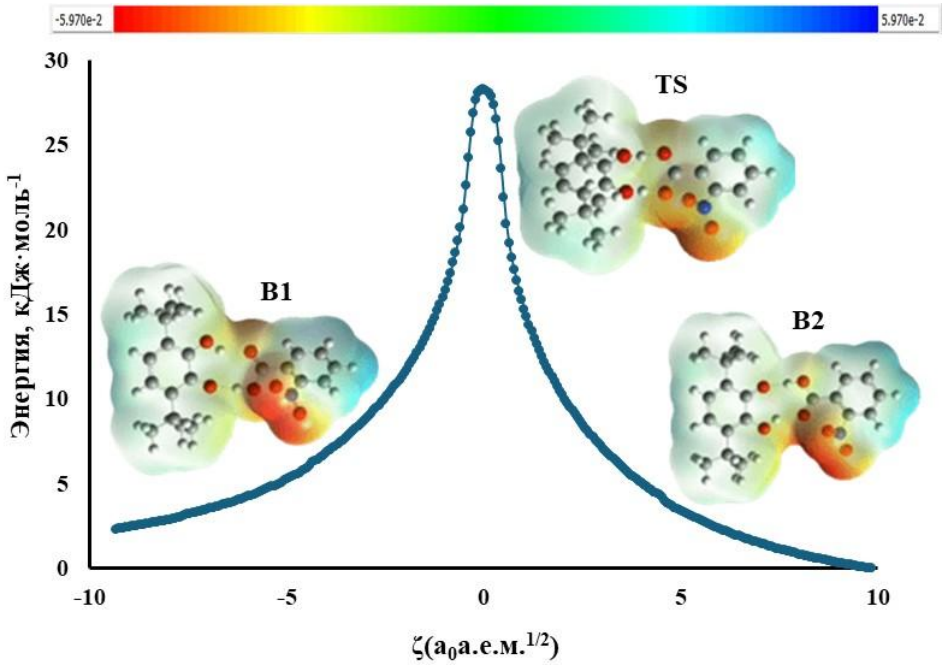
Рисунок 37 - Изменение дипольного момента в комплексе радикал I – o-NBA

На рисунке 37 показано, что изменение дипольного момента составило всего 0,2 Дебая. Это может служить еще одним доказательством переноса атома водорода, поскольку при переносе протона наблюдается изменение на несколько единиц дипольного момента. Похожая зависимость характерна и для других комплексов.Динамику электростатического потенциала изучали также в ходе реакции протонного обмена в системе радикал I – o- NBA (рисунок 38).

Как видно из данных, представленных на рисунке 38, избыточный электронный заряд системы радикал I – o-NBA локализован преимущественно на молекуле кислоты. В переходном состоянии (TS) наблюдается незначительное перераспределение электростатического потенциала. Это наблюдение согласуется с динамикой дипольного момента и распределения заряда, представленной на рисунках 36 и 37. Подобные изменения характерны не только для газовой фазы, но и для толуольной среды, геометрия переходного комплекса в этом случае тоже искажена. Наблюдаемые изменения электростатических потенциалов подчеркивают механизм HAT в системе радикал I – o-NBA и противопоставляют его механизму PCET в комплексе феноксил – фенол [68, p. 2934-2935].



а



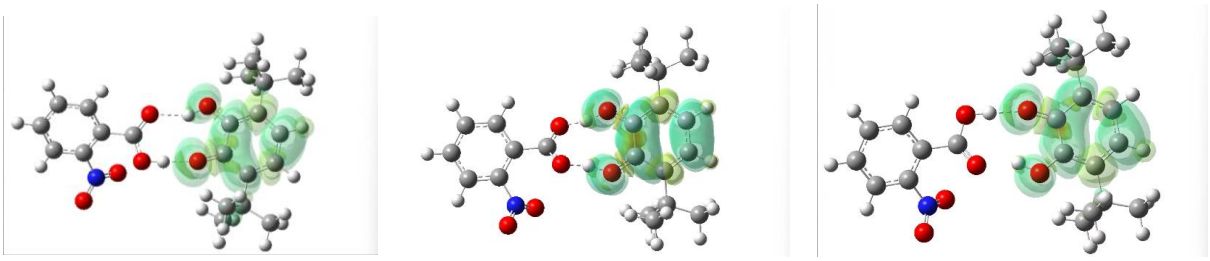
б

а – газовая фаза; б – толуол

Рисунок 38 - Карты электростатических потенциалов для основного электронного состояния комплекса о-NBA – радикал I, для реагента (слева), переходного состояния (в середине) и продукта (справа)

Примечание – Отрицательно заряженные области обозначены красным и положительно заряженные области обозначены синим цветом

На заключительном этапе исследования мы проанализировали динамику спиновой плотности в ходе реакции протонного обмена в системе радикал I – о-NBA (рисунок 39).



а б в

а – A1; б – TS; в – A2

Рисунок 39 - Изменение спиновой плотности в комплексе о-NBA – радикал I

Как следует из данных, представленных на рисунке 39, распределение спиновой плотности преимущественно локализовано в пределах π-системы бензольного фрагмента радикала. При этом даже в переходном состоянии она не распространяется на молекулу кислоты. Вместе с тем для переходного состояния характерно частичное перераспределение спиновой плотности. Она делокализуется на оба атома водорода, непосредственно участвующие в процессе протонного обмена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Всестороннее исследование показало эффективность динамической ЭПР спектроскопии при изучении быстрых протолитических реакций с участием 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксильного радикала в неводной среде. Высокое временное разрешение этого метода позволяет регистрировать динамические изменения в процессе реакции и определять кинетические параметры процесса протонного обмена в различных молекулярных ситемах.

Было установлено, что благодаря наличию наносекундной гомолитической водородотропии стабильные семихинонные радикалы проявляют двойственную протолитическую активность. Семихинонные радикалы в этих системах не ведут себя однозначно -они могут выступать и донорами, и акцепторами протонов одновременно. Из-за этой двойственной роли кинетика быстрых протолитических процессов в неводных средах становится менее предсказуемой.

Для изучения переноса и обмена протонов в таких системах использовали специализированную ЭПР-спектроскопию. Основным индикатором служит уширение линий ЭПР -оно напрямую связано с динамикой обменных процессов, хотя эта связь зависит от конкретной системы и температуры.

Впервые получены экспериментальные ЭПР-данные о протолитических взаимодействиях дикарбоновых кислот различного строения (щавелевой, малеиновой, янтарной, адипиновой, N-фенилантраниловой, 2- и 6-аминогексановых кислот) в неполярной среде толуола. Использование в качестве зонда стабильного радикала I позволило оценить их кинетическую кислотность в условиях неводной среды по характеру изменений ЭПР-спектров радикала. Эти результаты существенно расширяют представления о кислотно-основных свойствах соединений в апротонных растворителях и демонстрируют потенциал метода ЭПР-спектроскопии в исследовании динамики протонного обмена.

Впервые проведено сопоставление кинетических и термодинамических параметров протонного обмена между радикалом I и различными органическими кислотами и некоторыми аминами в толуоле. Установлено, что скорость обмена определяется не только кислотностью, но и пространственными факторами и внутримолекулярными взаимодействиями. Наибольшей реакционной способностью обладают алифатические амины, тогда как для малеиновой кислоты высокий барьер связан с внутримолекулярной водородной связью.

Исследование взаимодействий семихинонного радикала с алифатическими дикарбоновыми кислотами позволило выявить ослабление водородных связей в гомологическом ряду кислот, а также в молекулах, содержащих ОН-группы или кратные связи. Установленные изменения характера межмолекулярного взаимодействия отражаются на энергетических характеристиках протонного обмена и позволяют связать особенности строения кислот с их реакционной способностью.

2. Использование модифицированных уравнений Блоха и модели четырёхпрыжкового обмена, реализованных в программе ESREXCHANGE, обеспечило теоретическое описание динамики ЭПР-спектров и определение кинетических параметров. Сопоставление экспериментальных спектров с

теоретически рассчитанными спектрами проводилось с использованием автоматизированной статистической обработки методом наименьших квадратов, включающей расчёт стандартных отклонений, ошибок определяемых параметров и доверительных интервалов. Это позволило количественно оценивать соответствие экспериментальных и расчётных спектральных характеристик и повысить надёжность определения кинетических параметров. Созданный программный комплекс на Fortran автоматизировал обработку экспериментальных данных и расчёт кинетических параметров. Высокая чувствительность семихинонных радикалов к протонному обмену делает их эффективными спиновыми зондами для изучения кислотно-основных процессов в различных средах. Сопоставление экспериментальных и теоретических данных в целом подтверждает корректность выбранного подхода для исследования быстрых протолитических реакций в неводных растворах.

3. Впервые кинетические данные проанализированы по теории Белла-Лимбаха, описывающей перенос протона с учётом туннелирования. Результаты свидетельствуют о том, что протонный обмен обусловлен не только термической активацией, но и появлением квантовых эффектов. Установлено, что температурная зависимость кинетических параметров систем радикал–кислота соответствует модели Белла-Лимбаха и это свидетельствует о возможном вкладе квантовых эффектов в процесс протонного переноса. Таким образом, модель Белла-Лимбаха адекватно описывает кинетику протонного переноса в системе радикал-кислота.

4. Квантово-химические расчёты на основе теории функционала плотности (DFT) позволили установить общие закономерности межмолекулярного протонного обмена в системах «радикал - кислота». Установлено, что реакционная способность исследуемых соединении определяется не только электронным строением радикального центра, но и параметрами водородной связи в предреакционных комплексах.

При расчёте переноса протона системы «радикал - щавелевая кислота» вдоль линейно интерполированной координаты реакции видно, что энергия не просто плавно меняется - профиль разбивается на участки, где электроны перераспределяются одновременно с движением протона. Это фиксировали уже на уровне электронно-адиабатических кривых, построенных для всего пути реакции.

Расчёты MCSCF с полным активным пространством с последующей коррекцией XMCQDPT показали существенную роль электронной корреляции в формировании энергетического профиля реакции, особенно в области переходного состояния. Полученные результаты подтверждают, что процесс нельзя рассматривать исключительно как перемещение протона между двумя центрами без учёта электронной перестройки.

Расчеты на уровне B3LYP/6-31+G(d,p) с учётом CPCM -картина в целом в целом воспроизводят основные закономерности экспериментальной кинетики. Анализ распределения зарядов, карты электростатического потенциала и спиновой плотности в толуоле показывает, что вдоль координаты переноса водорода одновременно перестраиваются и электронная, и спиновая

компоненты. В более общей картине расчёты указывают на согласованный механизм двойного переноса протонов (DPT) с элементами HAT, особенно в комплексах с дикарбоновыми кислотами. В толуоле барьер ниже из-за стабилизации переходного состояния и большей подвижности кислотного фрагмента.

Таким образом, был использован комплексный подход методов изучения быстрых протолитических реакций в неводных средах - динамическая ЭПР-спектроскопия и квантово-химическое моделирование. Они дополняют друг друга. ЭПР-спектроскопия обеспечивает экспериментальное описание динамики обмена, математическое моделирование — количественное определение кинетических параметров, а квантово-химические расчёты — интерпретацию структурных и электронных факторов, определяющих механизм реакции. Полученные результаты помогли понять основные механизмы протонного переноса в органических системах. Это создает возможности для дальнейших исследований в области радикальной химии, функциональных материалов и разработки новых катализаторов. В этих процессах важную роль играют водородные связи и перенос протонов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Barbon A., Savitsky A., Grigoriev I. et al. Photoinduced proton transfer in differently structured water: an EPR approach to solving a classic problem // Scientific Reports. – 2026.– Vol. 16. – P. 7983. DOI: 10.1038/s41598-026-38650-0

2 Gerothanassis I.P., Kupka T. New Insights into Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy // Molecules. – 2025. – Vol. 30, №7. – P. 1500. DOI:10.3390/molecules30071500

3 Rezvan V.H. Charge transfer complexes: a review survey // Results in Chemistry – 2025. – Vol. 17. – P. 102600. DOI: 10.1016/j.rechem.2025.102600

4 Kaul N., Benny A., Petropoulos V. et al. Exploring Excited State Proton Transfer Dynamics upon Ultraviolet Excitation // The Journal of Physical Chemistry A – 2026. – Vol. 130, №12. – P. 2566-2574. DOI: 10.1021/acs.jpca.5c08622

5 Miao Q. Nitsche C., Orton H. et al. Paramagnetic Chemical Probes for Studying Biological Macromolecules // Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 122, №10. – P. 9571-9642. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00708

6 Bales B.L., Peric M., Schwartz R.N. et al. A comparison of pulse and CW EPR T2-relaxation measurements of an inhomogeneously broadened nitroxide spin probe undergoing Heisenberg spin exchange 2. The intercept discrepancy // Journal of Magnetic Resonance. – 2024. – Vol. 368. – P. 107771. DOI: 10.1016/j.jmr.2024.107771

7 Salvadori E., Lagostina V., Ricci M. et al. From electron spin to relaxivity: a multidisciplinary perspective on first-row transition metal-based MRI probes // Chemical Science. – 2025. – Vol. 16, №44. – P. 20631-20646. DOI: 10.1039/D5SC05827A

8 Jones I., Schaffner D., Samuels W.B. Viewpoints on the 37th Meeting of the International Symposium on Free Radicals // The Journal of Physical Chemistry A. – 2026. – Vol. 130, №10. – P. 1973-1977. DOI: 10.1021/acs.jpca.6c00420

9 Mangion I., Liu Y., Reibarkh M. et al. Using Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy To Facilitate Problem Solving in Pharmaceutical Research and Development // The Journal of Organic Chemistry. – 2016. – Vol. 81, №16. – P. 6937-6944. DOI: 10.1021/acs.joc.6b00937

10 Goswami M. et al. EPR Spectroscopy as a Tool in Homogeneous Catalysis Research // Topics in Catalysis. – 2015. – Vol. 58, №12-13. – P. 719-750. DOI: 10.1007/s11244-015-0414-9

11 Haugland M.M., Lovett J.E., Anderson E.A. Advances in the synthesis of nitroxide radicals for use in biomolecule spin labelling // Chemical Society Reviews. – 2018. – Vol. 47, №3. – P. 668-680. DOI: 10.1039/C6CS00550K

12 Voinov M.A., Nunn N., Rana R. et al. Measuring local pH at interfaces from molecular tumbling: A concept for designing EPR-active pH-sensitive labels and probes // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2024. – Vol. 22, №18. – P. 3652-3667. DOI: 10.1039/D4OB00167B

13 Savitsky A., Nalepa A., Petrenko T. et al. Hydrogen-Bonded Complexes of Neutral Nitroxide Radicals with 2-Propanol Studied by Multifrequency EPR/ENDOR // Applied Magnetic Resonance. – 2022. – Vol. 53, №7-9. – P. 1239-1263. DOI: 10.1007/s00723-021-01442-y

14 Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. – М.: Бином, 2012. – 394 с.

15 Вертц Д., Болтон Д. Теория и практическое приложение метода ЭПР. – М.: Мир, 1975. – 548 с.

16 Liu S-C., Zhu X-R., Liu D-Y. et al. DFT calculations in solution systems: solvation energy, dispersion energy and entropy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25, №2. – P. 913-931. DOI: 10.1039/D2CP04720A

17 Zhang X., Zhang Q., Zhang Y. et al. Theoretical investigation of solvent-polarity-dependent excited-state intramolecular proton transfer behavior for incorporated bulky - CF3 side semi-aliphatic polyimide // Journal of Molecular Modeling. – 2025. – Vol. 31, №8. – P. 219. DOI: 10.1007/s00894-025-06442-4

18 Frisch M.J., Trucks G.W. et al. Gaussian 16, Revision A.03. Gaussian // https://scholar.google.com/. 10.02.2025.

19 Dennington R. et al. GaussView 6.0. 16. – Shawnee (KS), 2016. – 201 p.

20 Алгазин С.Д., Кондратьев В.В. Программирование на Visual Fortran. – М.: Диалог МИФИ, 2008. – 472 с.

21 Рутм Г., Фатика М. CUDA Fortran для инженеров и научных работников. – М.: ДМК Пресс, 2014. – 364 с.

22 Granovsky A.A. Firefly icon and logo original design by Lyndsey Vernon, Chemistry: Version 8 // http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index. 10.10.2025.

23 Masalimov A.S., Tur A.A., Nikolskiy S.N. Protolytic Reactions of 3,6-DI-tert-Butyl-2-Hydroxyphenoxyl with Nitrogen Bases // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2016. – Vol. 52, №1. – P. 57-65. DOI: 10.1007/s11237-016-9451-0

24 Тур А.А. Динамическая ЭПР-спектроскопия и квантовая химия механизмов быстрых протолитических реакций: дис. … док. PhD: 6D060600. Караганда, 2017. – 143 с.

25 Wang C., Zhang R., LIn Z. A comparative study on intermolecular hydrogen bond interactions in molecular dimers using different levels of computational methods // Journal of Theoretical and Computational Chemistry. – 2012. – Vol. 11, №06. – P. 1237-1259. DOI: 10.1142/S0219633612500836

26 Limbach H.-H., Baumgärtner S., Franke R. et al. Double Proton Tautomerism via Intra- or Intermolecular Pathways? The Case of Tetramethyl Reductic Acid Studied by Dynamic NMR: Hydrogen Bond Association, Solvent and Kinetic H/D Isotope Effects // Molecules. – 2021. – Vol. 26, №14. – P. 4373. DOI: 10.3390/molecules26144373

27 Busch M., Ahlberg E., Laasonen K. Universal Trends between Acid Dissociation Constants in Protic and Aprotic Solvents // Chemistry – A European Journal. – 2022. – Vol. 28, №59. – P. e202201667. DOI: 10.1002/chem.202201667

28 Jang T., Lee S., Pang Y. Anomalous proton transfer of a photoacid HPTS in nonaqueous reverse micelles // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – Vol. 26, №15. – P. 11283-11294. DOI: 10.1039/D3CP05710K

29 Codescu M.-A., Kunze T., Weiß M. et al. Ultrafast Proton Transfer Pathways Mediated by Amphoteric Imidazole // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2023. – Vol. 14, №20. – P. 4775-4785. DOI: 10.1021/acs.jpclett.3c00595

30 Masalimov A.S., Kurmanova A.F., Nikolskiy S.N. et al. EPR-spectroscopy of the fast proton exchange reactions in solutions // Bulletin of the Karaganda University Chemistry Series. – 2014. – Vol. 73. – P. 30-35.

31 Nikolskyi S.N., Tur A.A., Yelchibekova A.A. et al. Investigation of intermolecular proton exchange 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphe-noxyl with phenol by ESR-spectroscopy method // Bulletin of Karaganda State university, series of chemistry. – 2015. – №1(77). – P. 47-50.

32 Masalimov A.S., Nikolskiy S.N., Tur A.A. et al. Quantum chemical investigations of the dual protolytic activity of several semiquinone radicals // Bulletin of Karaganda State University. Series of chemistry. – 2015. – №1(77). – P. 51-57.

33 Zhao G., Xu X., Di Y. et al. Amino acid clusters supported by cellulose nanofibers for proton exchange membranes // Journal of Power Sources. – 2019. – Vol. 438. – P. 227035. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227035

34 Kutzhanova K.Zh., Kurmanova A.F., Pustolaikina I.A. et al. Nonempirical modeling of protolytic processes in dimeric molecules of amino acids // Bulletin of the Karaganda University. “Chemistry” series. – 2018. – Vol. 90, №2. – P. 58-63. DOI: 10.31489/2018Ch2/58-63

35 Li W., Du S., Han D. et al. Measurement and Correlation of the Solubility of Aminocaproic Acid in Some Pure and Binary Solvents // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2019. – Vol. 64, №12. – P. 5312-5323. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00543

36 Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. – Ed. 96th. – Milton Park, 2016. – 1838 p.

37 Никольский С.Н. Моделирование спектров ЭПР 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксила в реакции межмолекулярного протонного обмена // Вестник ЕНУ. – 2007. – №6(60). – С. 160-167.

38 Saha J., Banerjee S., Malo S. et al. A Torquoselective Thermal 6π-Electrocyclization Approach to 1,4-Cyclohexadienes via Solvent-Aided Proton Transfer: Experimental and Theoretical Studies // Chemistry – A European Journal. – 2024. – Vol. 30, №16. – P. e202304009. DOI: 10.1002/chem.202304009

39 Walter P., Hübner O., Kaifer E. et al. Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) with 1,4-Bisguanidino-Benzene Derivatives: Comparative Study and Use in Acid-Initiated C-H Activation // Chemistry – A European Journal. – 2021. – Vol. 27, №46. – P. 11943-11956. DOI: 10.1002/chem.202101539

40 Kumar R., Vaval N. Effect of Protonation and Deprotonation on Electron Transfer Mediated Decay and Interatomic Coulombic Decay // ChemPhysChem. – 2023. – Vol. 24, №1. – P. e202200340. DOI: 10.1002/cphc.202200340

41 Torić J., Karković Marković A., Mustać S. et al. Proton-Coupled Electron Transfer and Hydrogen Tunneling in Olive Oil Phenol Reactions // International Journal of Molecular Sciences. – 2024. – Vol. 25, №12. – P. 6341. DOI: 10.3390/ijms25126341

42 Litman Y., Richardson J.O., Kumagai T. et al. Elucidating the Nuclear Quantum Dynamics of Intramolecular Double Hydrogen Transfer in Porphycene // Journal of the American Chemical Society. – 2019. – Vol. 141, №6. – P. 2526-2534. DOI: 10.1021/jacs.8b12471

43 Tyburski R., Liu T., Glover S.D. et al. Proton-Coupled Electron Transfer Guidelines, Fair and Square // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – Vol. 143, №2. – P. 560-576. DOI: 10.1021/jacs.0c09106

44 Cheng Y.-H., Zhu Y-C., Kang W. et al. Determination of concerted or stepwise mechanism of hydrogen tunneling from isotope effects: Departure between experiment and theory // The Journal of Chemical Physics. – 2022. – Vol. 156, №12. – P. 124304. DOI: 10.1063/5.0085010

45 Gholami S., Aarabi M., Grabowski S.J. Theoretical Insights into Bifurcated Intramolecular Dihydrogen Bonds // ChemPhysChem. – 2024. – Vol. 25, №4. – P. e202300849. DOI: 10.1002/cphc.202300849

46 Lopez J.M., Männle F., Wawer I. et al. NMR studies of double proton transfer in hydrogen bonded cyclic N,N′-diarylformamidine dimers: conformational control, kinetic HH/HD/DD isotope effects and tunneling // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2007. – Vol. 9, №32. – P. 4498. DOI: 10.1039/b704384h

47 Koeppe B., Tolstoy P.M., Guo J. et al. Combined NMR and UV–Vis Spectroscopic Studies of Models for the Hydrogen Bond System in the Active Site of Photoactive Yellow Protein: H-Bond Cooperativity and Medium Effects // The Journal of Physical Chemistry B. – 2021. – Vol. 125, №22. – P. 5874-5884. DOI: 10.1021/acs.jpcb.0c09923

48 Quintero-Saumeth J. et al. Concerted double proton-transfer electron-transfer between catechol and superoxide radical anion // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Vol. 19, №38. – P. 26179-26190. DOI: 10.1039/C7CP03930A

49 Druzhkov N. O., Egorova E. N., Arsen'ev M. V., et al. Functionalization of sterically hindered catechol and o-benzoquinone with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Vol. 65, №12. – P. 2855-2860. DOI: 10.1007/s11172-016-1668-5

50 Wang X., Wang Y., Li H. Acid-Promoted Electron Transfer with Inverse Kinetic Isotope Effect for Disproportionation of Nitroxyl Radicals in CH 3 CN // Asian Journal of Organic Chemistry. – 2023. – Vol. 12, № 11. – P. e202300475. DOI: 10.1002/ajoc.202300475

51 Bächle J., Goni F., Grampp G. Influence of the medium's viscosity on the kinetics of hydrogen atom self-exchange for N-hydroxy phthalimide/piperidine-N-oxyl (NHPI/PINO˙) measured by CW-ESR spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17, №40. – P. 27204-27209. DOI: 10.1039/C5CP04921K

52 Masalimov A.S., Nikolskii S.N., Dmitriev P.I. et al. Kinetics of proton-transfer between semiquinone and nitroxyl radicals // Bulletin of the academy of sciences of the USSR Division of chemical science. – 1991. – Vol. 40. – P. 53–57.

53 Nikolskiy S. N., Abilkanova F.Zh., Golovenko A.S. et al. Investigation of intermolecular proton exchange of 3,6-di-tert-butyl-2-oxyphenoxyl with N-phenylanthranilic acid by ESR spectroscopy method // Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series. – 2020. – Vol. 98, №2. – P. 35-41. DOI: 10.31489/2020Ch2/35-41

54 Stadnik I.L. Abilkanova F.Zh., Kudryavtseva Ye.V. et al. ESR-Study of the Proton Exchange with Aliphatic Amino Acids in Toluene // Bulletin of the Karaganda

University. «Chemistry» series. – 2022. – Vol. 106, №2. – P. 69-76. DOI: 10.31489/2022Ch2/2-22-15

55 Kurmanova A. F., Abilkanova F.Zh., Pustolaikina I.A. et al. DFT Study of Intermolecular Proton Exchange with Some Derivatives of Benzoic Acids // Eurasian Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 111, №3. – P. 143-151. DOI: 10.31489/2959-0663/3-23-14

56 Pustolaikina I.A., Kutzhanova K.Zh., Pushchina A.V. et al. Proton exchange in ammonia, water and formic acid dimers: quantum-chemical calculation // Bulletin of the Karaganda University. – 2018. – Vol. 90, №2. – P. 64-70. DOI: 10.31489/2018Ch2/64-70

57 Masalimov A.S., Bocharova A.V., Kurmanova A.F. et al. ESR spectroscopy of the protolytic ability of carboxylic acids // Bulletin of the Karaganda University Chemistry Series. – 2009. – Vol. 55. – P. 4-10.

58 Warburton R.E., Soudackov A.V., Hammes-Schiffer S. Theoretical Modeling of Electrochemical Proton-Coupled Electron Transfer // Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 122, №12. – P. 10599-10650. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00929

59 Agarwal R.G., Coste S.C., Groff B.D. et al. Free Energies of Proton-Coupled Electron Transfer Reagents and Their Applications // Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 122, №1. – P. 1-49. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00521

60 Murray P.R.D., Cox J.H., Chiappini N.D. et al. Photochemical and Electrochemical Applications of Proton-Coupled Electron Transfer in Organic Synthesis // Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 122, №2. – P. 2017-2029. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00374

61 Kutzhanova Zh.K., Kurmanova A.F., Pustolaikina I.A. et al. Nonempirical modeling of protolytic processes in dimeric molecules of amino acids // Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series. – 2018. – Vol. 90, №2. – P. 58-63. DOI: 10.31489/2018Ch2/58-63

62 Martinez K., Koehne S.M., Benson K. et al. Bimolecular Excited-State Proton-Coupled Electron Transfer within Encounter Complexes // Journal of the American Chemical Society. – 2023. – Vol. 145, №8. – P. 4462–4472. DOI: 10.1021/jacs.2c10165

63 Darcy J.W., Koronkiewicz B., Parada G.A. et al. A Continuum of Proton-Coupled Electron Transfer Reactivity // Accounts of Chemical Research. – 2018. – Vol. 51, №10. – P. 2391-2399. DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00319

64 Capaldo L., Ravelli D. Hydrogen Atom Transfer (HAT): A Versatile Strategy for Substrate Activation in Photocatalyzed Organic Synthesis // European Journal of Organic Chemistry. – 2017. – Vol. 2017, №15. – P. 2056-2071. DOI: 10.1002/ejoc.201601485

65 Limbach H.-H. Baumgärtner S., Franke R. et al. Double Proton Tautomerism via Intra- or Intermolecular Pathways? The Case of Tetramethyl Reductic Acid Studied by Dynamic NMR: Hydrogen Bond Association, Solvent and Kinetic H/D Isotope Effects // Molecules. – 2021. – Vol. 26, №14. – P. 4373. DOI: 10.3390/molecules26144373

66 Yu Q., Hammes-Schiffer S. Multidimensional Quantum Dynamical Simulation of Infrared Spectra under Polaritonic Vibrational Strong Coupling // The

Journal of Physical Chemistry Letters. – 2022. – Vol. 13, №48. – P. 11253-11261. DOI: 10.1021/acs.jpclett.2c03245

67 Масалимов А.С. Исследование методом ЭПР обратимых реакций протонного переноса. – Киев, 1978. – 144 с.

68 Bächle J., Marković M., Kelterer A-M. et al. Insights into the Hydrogen-Atom Transfer of the Blue Aroxyl // ChemPhysChem. – 2017. – Vol. 18, №20. – P. 2932-2938. DOI: 10.1002/cphc.201700603

69 Limbach H., Schowen K.B., Schowen R.L. Heavy atom motions and tunneling in hydrogen transfer reactions: the importance of the pre-tunneling state // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2010. – Vol. 23, №7. – P. 586-605. DOI: 10.1002/poc.1663

70 Ludwig R. Hydrogen-Transfer Reactions Edited by J.T. Hynes, J.P. Klinman, H.-H. Limbach and R.L. Schowen // ChemPhysChem. – 2007. – Vol. 8. – P. 2539-2540. DOI: 10.1021/ja076906n

71 Limbach H.-H. et al. Arrhenius curves of hydrogen transfers: tunnel effects, isotope effects and effects of pre-equilibria // Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences. – 2006. – Vol. 361, №1472. – P. 1399-1415. DOI: 10.1098/rstb.2006.1872

72 Cheng Y-H. et al. Determination of concerted or stepwise mechanism of hydrogen tunneling from isotope effects: Departure between experiment and theory // The Journal of Chemical Physics. – 2022. – Vol. 156, №12. – P. 124304. DOI: 10.1063/5.0085010

73 Limbach H. Single and Multiple Hydrogen/Deuterium Transfer Reactions in Liquids and Solids // In book: Hydrogen-Transfer Reactions. – Cham: Springer, 2006. – P. 135-221. DOI: 10.1002/9783527611546.ch6

74 Bell R.P. The proton in chemistry. – NY., 1973. – 310 p.

75 Bell R.P. The Tunnel Effect in Chemistry. – NY., 1980. – 220 p.

76 Prokofiev A.I., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P. et al. A kinetic isotope effect of the intramolecularhydrogen migration within 2-oxy-3,6-di-tert-butylphenoxyradical // Tetrahedron Letters. – 1973. – №14. – P. 2479-2480.

77 Bubnov N.N., Solodovnikov S.P., Prokof'ev A.I. et al. Dynamics of Degenerate Tautomerism in Free Radicals // Russian Chemical Reviews. – 1978. – Vol. 47. – P. 549-571.

78 Limbach H.-H. et al. Kinetic Hydrogen/Deuterium Isotope Effects in Multiple Proton Transfer Reactions // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 2004. – Vol. 218, №1. – P. 17-50. DOI: 10.1524/zpch.218.1.17.25386

79 Sirjoosingh A., Hammes-Schiffer S. Proton-Coupled Electron Transfer versus Hydrogen Atom Transfer: Generation of Charge-Localized Diabatic States // The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – Vol. 115, №11. – P. 2367-2377. DOI: 10.1021/jp111210c

80 Macchi P., Casati N., Marshall W.G. et al. The α and β forms of oxalic acid di-hydrate at high pressure: a theoretical simulation and a neutron diffraction study // CrystEngComm. – 2010. – Vol. 12, №9. – P. 2596. DOI: 10.1039/c002471f

81 Wang Y.-S., Shen K.-L., Chao S.D. A density functional theory study of double proton transfer reactions in formamide, formamide-formic acid and formic acid

dimers // Chinese Journal of Physics. – 2017. – Vol. 55, №3. – P. 719-728. DOI: 10.1016/j.cjph.2017.01.001

82 Liu H., Cao J., Bian W. Double Proton Transfer in the Dimer of Formic Acid: An Efficient Quantum Mechanical Scheme // Frontiers in Chemistry. – 2019. – Vol. 7. – P. 676. DOI: 10.3389/fchem.2019.00676

83 Kizior B. et al. Unraveling the Nature of Hydrogen Bonds of "Proton Sponges" Based on Car-Parrinello and Metadynamics Approaches // International Journal of Molecular Sciences. –2023. – Vol. 24, №2. – P. 1542. DOI: 10.3390/ijms24021542

84 Srnec M., Bím D., Maldonado-Domínguez M. et al. Thermodynamic Principles Behind Mechanisms and Reactivities: Hydrogen Atom Abstraction and Related Radical Reactions // Accounts of Chemical Research. – 2026. – Vol. 59, №5. – P. 776-787. DOI: 10.1021/acs.accounts.5c00879

85 Ludlow M.K., Skone J.H., Hammes-Schiffer S. Substituent Effects on the Vibronic Coupling for the Phenoxyl/Phenol Self-Exchange Reaction // The Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – Vol. 112, №2. – P. 336-343. DOI: 10.1021/jp0753474

86 Mayer J.M., Hrovat D.A., Thomas J.L. et al. Proton-Coupled Electron Transfer versus Hydrogen Atom Transfer in Benzyl/Toluene, Methoxyl/Methanol, and Phenoxyl/Phenol Self-Exchange Reactions // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – Vol. 124, №37. – P. 11142-11147. DOI: 10.1021/ja012732c

87 Ghosh S., Castillo-Lora J., Soudackov A.V. et al. Theoretical Insights into Proton-Coupled Electron Transfer from a Photoreduced ZnO Nanocrystal to an Organic Radical // Nano Letters. – 2017. – Vol. 17, №9. – P. 5762-5767. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b02642

88 Peper J.L., Gentry N.E., Brezny A.C. et al. Different Kinetic Reactivities of Electrons in Distinct TiO_2 Nanoparticle Trap States // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125, №1. – P. 680-690. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c10633

89 Zhou Z., Kong X., Liu T. Applications of Proton-Coupled Electron Transfer in Organic Synthesis // Chinese Journal of Organic Chemistry. – 2021. – Vol. 41, №10. – P. 3844. DOI: 10.6023/cjoc202106001

90 Markle T.F., Darcy J.W., Mayer J.M. A new strategy to efficiently cleave and form C–H bonds using proton-coupled electron transfer // Science Advances. – 2018. – Vol. 4, №7. – P. eaat5776. DOI: 10.1126/sciadv.aat5776

91 Sayfutyarova E.R., Goldsmith Z.K., Hammes-Schiffer S. Theoretical Study of C–H Bond Cleavage via Concerted Proton-Coupled Electron Transfer in Fluorenyl-Benzoates // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – Vol. 140, №46. – P. 15641-15645. DOI: 10.1021/jacs.8b10461

92 Li T. Bai X., Qi Y. et al. Fe_3O_4 nanoparticles decorated on the biochar derived from pomelo pericarp as excellent anode materials for Li-ion batteries // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 222. – P. 1562-1568. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.11.140

93 Chatgilialoglu C. The Two Faces of the Guanyl Radical: Molecular Context and Behavior // Molecules. – 2021. – Vol. 26, №12. – P. 3511. DOI: 10.3390/molecules26123511

94 Nilsen-Moe A. et al. Concerted and Stepwise Proton-Coupled Electron Transfer for Tryptophan-Derivative Oxidation with Water as the Primary Proton Acceptor: Clarifying a Controversy // Journal of the American Chemical Society. – 2022. – Vol. 144, №16. – P. 7308-7319. DOI: 10.1021/jacs.2c00371

95 Gould E.-A. et al. Excited-state proton transfer in N-methyl-6-hydroxyquinolinium salts: solvent and temperature effects // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – Vol. 14, №25. – P. 8964. DOI: 10.1039/c2cp23891h

96 Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П. и др. Внутримолекулярный обмен водорода в 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксиле // Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 210, №2. – С. 361-364.

97 Масалимов А.С. Быстрые реакции протонного переноса и обмена в семихинонных радикалах: дис. … док. хим. наук: 02.00.04. – Караганда, 1993. – 359 с.

98 Радиоспектрометр ЭПР РЭ-1306. Техническое описание и инструкция по эксплуатации // https://www.pover.ru/spravochnik-sredstv. 10.10.2025.

99 Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии / пер. с англ. – М.: Мир, 1970. – 557 с.

100 Fischer H. Rapid proton exchange of the free radical $\cdot CH_2OH$ as studied by E.S.R. // Molecular Physics. – 1965. – Vol. 9, №2. – P. 149-152. DOI: 10.1080/00268976500100161

101 Zewail A. H. 4D ultrafast electron diffraction, crystallography, and microscopy // Annual Review of Physical Chemistry. – 2006. – Vol. 57, №1. – P. 65-103. DOI: 10.1146/annurev.physchem.57.032905.104748

102 Гюнтер Х. Введение в курс спектрокопии ЯМР. – М.: Мир, 1984. – 478 с.

103 Никифоров Т.В., Володькин А.В. Ершов В.В. Пространственно-затрудненные фенолы. – М., 1972. – 64 с.

104 Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н. и др. Исследование методом ЭПР протонного переноса от 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксила к первичным и вторичным аминами // Известие АН СССР. – 1977. – №2. – С. 767.

105 Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. – М.: Мир, 1970. – 448 с.

106 Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н. и др. Невырожденная таутомерия в свободных радикалах. Внутримолекулярная миграция атома водорода в 4,6-ди-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксиле // Док. АН СССР. – 1977. – Т. 236. – С. 116.

107 Прокофьев А.И., Масалимов А.С., Бубнов Н.Н. и др. Влияние растворителя на внутримолекулярную миграцию атома водорода в 3,6-ди-трет. бутил-2-оксифеноксиле // Известия АН СССР. – 1976. – Т. 2. – С. 310-316.

108 Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. – Новосибирск, 1962. – 143 с.

109 Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П. и др. Исследование методом ЭПР протонного обмена в 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксиле // Изв. АН СССР. – 1974. – №3. – С. 2467.

110 Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 437 с.

111 Хеммис Г. Методы исследования быстрых реакций. – М.: Мир, 1977. – 716 с.

112 Johnson C.S. Chemical rate processes and magnetic resonance // Advance in Magnetic Resonance. – 1965. – Vol. 1. – C. 33-102.

113 Sullivan P.D., Bolton J.R. The alternating linewidth effect // Advance in Magnetic Resonance. – 1970. – Vol. 4. – P. 39-54.

114 Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. – М.: Мир, 1977. – 214 с.

115 Шварц М. Ионы и ионные пары в органических реакциях. – М.: Мир, 1975. – 496 с.

116 Gutowsky H.S., McCall D.W., Slichter C.P. Nuclear Magnetic Resonance Multiplets in Liquids // The Journal of Chemical Physics. – 1953. – Vol. 21, №2. – P. 279-292. DOI: 10.1063/1.1698874

117 McConnell H.M. Reaction Rates by Nuclear Magnetic Resonance // The Journal of Chemical Physics. – 1958. – Vol. 28, №3. – P. 430-431. DOI: 10.1063/1.1744152

118 Chippendale J.C., Warhurst E. E.s.r. determination of arrhenius parameters for two-site cation jumping in p-benzosemiquinone // Transactions of the Faraday Society. – 1968. – Vol. 64. – P. 2332-2337. DOI: 10.1039/TF9686402332

119 Никольский С.Н. Компьютерное моделирование динамических эффектов в спектрах ЭПР 2,6-ди-трет.бутил-4-оксифеноксила // Вестник КарГУ им Е.А. Букетова. – 2009. – №1(53). – С. 39-44.

120 Никольский С.Н. ЭПР спектроскопическое исследование электронного обмена в ионных парах 3,6-ди-трет.бутилортосемихинона с катионами щелочных металлов // Вестник КарГУ им Е.А. Букетова. – 2008. – №2(50). – С. 7-11.

121 Никольский С.Н. Симуляция спектров ЭПР 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксила в протолитических процессах // Вестник КазНУ. – 2007. – №1(45). – С. 340-345.

122 Никольский С.Н. Симуляция спектров ЭПР 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила в реакции межмолекулярного протонного обмена // Вестник ЕНУ. – 2007. – №60(6). – С. 167-174.

123 Никольский С.Н., Кушекбаева А.С., Бочарова А.В. и др. Влияние строения аминобензойных кислот на реакцию протонного обмена с семихинонным радикалом // Матер. 6-го междунар. Беремжановского съезда по химии и хим. Технологии. – Караганда: Изд-во КарГУ, 2008. – С. 419-422.

124 Никольский С.Н. ЭПР-спектроскопия кинетики протолитических реакций в растворах органических кислот и оснований: дис. … док. хим. наук: 02.00.04. – Караганда, 2010. – 249 с.

125 Масалимов А.С., Никольский С.Н. ЭПР спектроскопия реакций протонного обмена первичных и вторичных аминов // Химия и химическая технология. Современные проблемы: ежегод. обз. ст. учен-хим. – Алматы, 2005. – Р. 49-74.

126 Romero C.M., Oviedo C.D. Effect of Temperature on The Solubility of α-Amino Acids and α,ω-Amino Acids in Water // Journal of Solution Chemistry. – 2013. – Vol. 42, №6. – P. 1355-1362. DOI: 10.1007/s10953-013-0031-9

127 Armarego W.L.F., Chai C. Purification of Laboratory Chemicals. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 767 p. DOI: 10.1016/B978-1-85617-567-8.50012-3

128 Никольский С.Н., Абилканова Ф.Ж., Катбашев А.Е., Масалимов А.С.Спиновые зонды семихинонного типа: Материалы международной научно-практической конференции «Наука, образование и производство в условиях Четвертой промышленной революции», – Караганда: Изд-во КарГУ, 2018. - С. 494-497.

129 Abai S. Masalimov, F.Zh. Abilkanova, Sergey N. Nikolskiy, Rakhim R. Rachimov. The mechanism of the fast protolytic acid-base reactions in solutions: XIth EFEPR Conference, 1-5 September 2019, Bratislava (Slovakia). – P. P46 URL: https://efepr2019.conference.fchpt.stuba.sk/book-high-res.pdf

130 Никольский С.Н., Катбашев А.Е., Абилканова Ф.Ж., Тур А.А., Масалимов А.С. Протолитическая способность некоторых аминов: ТРУДЫ Международной научно-практической конференции «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения № 10) 14-15 июня 2018 г. Часть VII, - Караганда: Изд-во КарГТУ, 2018. - С. 119-120.

131 Weil J.A., Bolton J.R. Electron paramagnetic resonance. – New Jersey: J.Wiley and Sons, 2007. – 568 p.

132 Nikolskiy S.N., Abilkanova F.Zh., Kurmanova A.F. et al. Proton Exchange Between 3,6-Di-Tert-Butyl-2-Hydroxyphenoxyl and Dicarboxylic Acids Studied by Electron Spin Resonance Spectroscopy and Density Functional Theory Calculations // ChemPhysChem. – 2025. – Vol. 26, №20. – P. e202500306. DOI: 10.1002/cphc.202500306

133 Keolopile Z.G., Ryder M.R., Gutowski M. Intermolecular Interactions between Molecules in Various Conformational States: The Dimer of Oxalic Acid // The Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 118, №35. – P. 7385-7391. DOI: 10.1021/jp4125638

134 Mota A.J. et al. Absence of a magnetic interaction in a dinuclear copper complex? The case of a crossed axial–equatorial oxalate coordination mode // Polyhedron. – 2013. – Vol. 63. – P. 127-132. DOI: 10.1016/j.poly.2013.06.054

135 Willke Th., Vorlop K.-D. Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2004. – Vol. 66, №2. – P. 131-142. DOI: 10.1007/s00253-004-1733-0

136 Hammes-Schiffer S. Comparison of Hydride, Hydrogen Atom, and Proton-Coupled Electron Transfer Reactions // ChemPhysChem. – 2002. – Vol. 3. – P. 33-42. DOI: 10.1002/1439-7641(20020118)3:1<33::AID-CPHC33>3.0.CO;2-6

137 Gődény M., Palmisano A., Schröder C. Parametrizing reaction probabilities for proton transfers in protic ionic liquids // Frontiers in Chemistry. – 2026. – Vol. 14. – P. 1679806. DOI: 10.3389/fchem.2026.1679806

138 Halim S.A., Abdel-Rahman M.A. First-principles density functional theoretical study on the structures, reactivity and spectroscopic properties of (NH) and (OH) Tautomer's of 4-(methylsulfanyl)-3[(1Z)-1-(2-phenylhydrazinylidene) ethyl] quinoline-2(1H)-one // Scientific Reports. – 2023. – Vol. 13, №1. – P. 8909. DOI: 10.1038/s41598-023-35933-8

139 Shiroudi A., Śmiechowski M., Czub J. et al. Computational analysis of substituent effects on proton affinity and gas-phase basicity of TEMPO derivatives and their hydrogen bonding interactions with water molecules // Scientific Reports. – 2024. – Vol. 14, №1. – P. 8434. DOI: 10.1038/s41598-024-58582-x

140 Abrantes J., Motala A., Riddlestone I. et al. Proton transfer in methylated G–C: nuclear quantum effects and water-assisted hopping // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2025. – Vol. 27, №23. – P. 12550-12559. DOI: 10.1039/D5CP00854A

141 Bhatia M. Exploring alkylpyrazine stability across aggregation states: a DFT perspective // Discover Chemistry. – 2025. – Vol. 2, №1. – P. 134. DOI: 10.1007/s44371-025-00207-x

142 Alibakhshi A., Hartke B. Improved prediction of solvation free energies by machine-learning polarizable continuum solvation model // Nature Communications. – 2021. – Vol. 12, №1. – P. 3584. DOI: 10.1038/s41467-021-23724-6

143 Norjmaa G., Ujaque G., Lledós A. Beyond Continuum Solvent Models in Computational Homogeneous Catalysis // Topics in Catalysis. – 2022. – Vol. 65. – P. 118-140. DOI: 10.1007/s11244-021-01520-2

144 Stroh R., Gebel N., Kienzle T. et al. Proton Solvation in Water and Selected Organic Solvents: A Critical Assessment of Experimental and Theoretical Approaches to Extend the Solvent-Independent Unified Acidity Scale // ChemPhysChem. – 2026. – Vol. 27, №8 – P. e202500349. DOI: 10.1002/cphc.202500349

145 Thangarasu S., Siva V., Athimoolam S. et al. Molecular structure, spectroscopic and quantum chemical studies on benzoic acid and succinic acid co-crystals of 2-aminopyrimidine // Journal of Theoretical and Computational Chemistry. – 2018. – Vol. 17, №04. – P. 1850021. DOI: 10.1142/S0219633618500219

146 Mroz D. et al. Displacement parameters from density-functional theory and their validation in the experimental charge density of tartaric acid // CrystEngComm. – 2021. – Vol. 23, №4. – P. 1052-1058. DOI: 10.1039/D0CE01425G

147 Ganesan M., Vedamanickam N., Paranthaman S. Studies of intramolecular H-bond interactions and solvent effects in the conformers of glycolic acid: A quantum chemical study // Journal of Theoretical and Computational Chemistry. – 2018. – Vol. 17, №01. – P. 1850009. DOI: 10.1142/S0219633618500098

148 Malloum A., Conradie J. Proton transfer free energy and enthalpy from water to methanol // Computational and Theoretical Chemistry. – 2021. – Vol. 1199. – P. 113189. DOI: 10.1016/j.comptc.2021.113189

149 Srivastava A., Prajapati P., Kale D. et al. Unveiling spectroscopic behaviour and molecular features (DFT studies) of Exemestane-maleic acid cocrystal as model multicomponent system // Journal of Molecular Structure. – 2025. – Vol. 1319. – P. 139471. DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.139471

150 Mahdi J., Rafael B., Miquel B-O. et al. Structural and computational analysis of H-bond mediated anio anion interactions in new salts of fumaric and maleic acids // CrystEngComm. – 2025. – Vol. 27, №27. – P. 4686-4698. DOI: 10.1039/D5CE00380F

151 Okada R., Adachi R., Yamamura R. et al. Controlling the pH of aqueous succinic and maleic acids analyzed by X-ray absorption spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2026. – Vol. 28, №16. – P. 9910-9916. DOI: 10.1039/D6CP00520A

152 Sun W., Pinacho P., Obenchain D.A. et al. Gas-Phase Characterization of Adipic Acid, 6-Hydroxycaproic Acid, and Their Thermal Decomposition Products by Rotational Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2024. – Vol. 15, №3. – P. 817-825. DOI: 10.1021/acs.jpclett.3c02969

153 Srijana P.J., Karthick T., Narayana B. et al. 4 - Acetylpyridine - succinic acid cocrystal: Synthesis, X-ray structure, DFT and Hirshfeld surfaces analysis // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2024. – Vol. 768, №5. – P. 47-62. DOI: 10.1080/15421406.2023.2300908

154 Zhao Z., Liu Z., He H. et al. Mechanism of Selective Extraction and Separation of Vanadium and Aluminum from Oxalic Acid Leachate of Shale: Experimental Investigation and DFT Calculations // Separations. – 2026. – Vol. 13, №2. – P. 45. DOI: 10.3390/separations13020045

155 Verma P., Srivastava A., Tandon P. et al. Experimental and Quantum Chemical Studies of Nicotinamide-Oxalic Acid Salt: Hydrogen Bonding, AIM and NBO Analysis // Frontiers in Chemistry. – 2022. – Vol. 10. – P. 855132. DOI: 10.3389/fchem.2022.855132

156 Granovsky A.A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // The Journal of Chemical Physics. – 2011. – Vol. 134, №21. – P. 214113. DOI: 10.1063/1.3596699

157 Skone J.H., Soudackov A.V., Hammes-Schiffer S. Calculation of Vibronic Couplings for Phenoxyl/Phenol and Benzyl/Toluene Self-Exchange Reactions: Implications for Proton-Coupled Electron Transfer Mechanisms // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Vol. 128, №51. – P. 16655-16663. DOI: 10.1021/ja0656548

158 Kurmanova A.F., Abilkanova F.Zh., Rakhimzhanova A.S. et al. DFT Study of Complexation Reactions Involving Dicarboxylic Acids: Hydrogen Bonds, Influence of Solvent Nature // Bulletin of the Karaganda University. – 2022. – Vol. 106, №2. – P. 43-51. DOI: 10.31489/2022Ch2/2-22-21

159 Xu W., Zhang R. Theoretical Investigation of Interaction of Dicarboxylic Acids with Common Aerosol Nucleation Precursors // The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Vol. 116, №18. – P. 4539-4550. DOI: 10.1021/jp301964u

160 Otukile K.P., Kabanda M.M. A DFT mechanistic, thermodynamic and kinetic study on the reaction of 1, 3, 5-trihydroxybenzene and 2, 4, 6-trihydroxyacetophenone with • OOH in different media // Journal of Theoretical and Computational Chemistry. – 2019. – Vol. 18, №04. – P. 1950023. DOI: 10.1142/S0219633619500238

161 Taş M. et al. Synthesis and characterization of Tetrakis- μ -[N-phenylanthranilato](O,O′)-bis[(4-vinylpyridine copper(II)] complex // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 2013. – Vol. 228, №2. – P. 92-99. DOI: 10.1524/zkri.2013.1583

162 Kiani F., Behzadi H., Koohyar F. Thermodynamic study of asparagine and glycyl-asparagine using computational methods // Brazilian Archives of Biology and Technology. 2015. – Vol. 58, №3. – P. 477-486. DOI: 10.1590/S1516-8913201500424

163 Kosińska M. et al. Response of the DFT study to the calculations of selected microdissociation constants of anthranilic acid and its derivatives // Chemical Physics Letters. – 2019. – Vol. 730. – P. 426-435. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.06.043

164 Yao G., Li Z., Xia Z. et al. Solubility of N-phenylanthranilic acid in nine organic solvents from T= (283.15 to 318.15) K: Determination and modelling // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2016. – Vol. 103. – P. 218-227. DOI: 10.1016/j.jct.2016.08.017

165 Arduc K., Karakaya M. Nonlinear optical properties, structural and transition state analyses of ionic liquids: DFT and DFT-D2/D3 studies // Journal of Molecular Liquids. – 2023. – Vol. 386. – P. 122489. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122489

166 Fukui K. The path of chemical reactions - the IRC approach // Accounts of Chemical Research. – 1981. – Vol. 14, №12. – P. 363-368. DOI: 10.1021/ar00072a001

167 Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // Chemical Reviews. – 2005. – Vol. 105, №8. – P. 2999-3094. DOI: 10.1021/cr9904009