

Обмен протонами оксиметильного радикала с кислотами и основаниями: полуэмпирическое квантово-химическое исследование

Пустолайкина И.А. *, Кутжанова К.Ж.,
Стадник И.Л., Курманова А.Ф.

Карагандинский государственный
университет им. Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан
*E-mail: irinamorozo@mail.ru

Реакции с участием протона широко представлены в аналитической, биологической и технологической химии. Аномально высокая скорость переноса протона по сравнению с другими катионами привела к многочисленным спорам относительно существования различных механизмов переноса протона, однако однозначной точки зрения на данный вопрос учеными до сих пор не выработано. Квантово-химическое изучение обменных процессов в водородсвязанных комплексах позволит продвинуться в понимании механизма элементарного акта переноса протона по цепи водородной связи, а также сущности кислотно-основного взаимодействия.

Оксиметильный радикал $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ является небольшой по величине удобной модельной частицей, передающей протолитические свойства более сложных по строению парамагнитных кислот. Методом UAM1 с помощью программы Gaussian-2009 было выполнено квантово-химическое моделирование реакции протонного обмена оксиметильного радикала $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ и его диамагнитного аналога CH_3OH с аминами, водой и карбоновыми кислотами. Для поиска переходного состояния использован метод QST2, для расчетов спусков по координате реакции применена процедура IRC. Показано различие в строении переходных состояний $\bullet\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ с основаниями и кислотами. Отмечено, что в случае с основаниями фиксируется последовательный механизм обмена протонами, а в комплексах с карбоновыми кислотами наблюдается параллельный механизм обмена протонами. Выявлено сходство в реакционном поведении парамагнитных и диамагнитных систем при обмене протонами. Сделано предположение, что механизм реакции обмена протонами определяется строением циклического комплекса за счет водородной связи, которое, в свою очередь, зависит от природы реакционных партнеров кислотно-основного взаимодействия.

Ключевые слова: обмен протонами; перенос протона; оксиметильный радикал; комплексы за счет водородной связи; последовательный и параллельный механизм реакции; квантово-химические расчеты; UAM1; QST2; IRC; Gaussian-2009.

Оксиметил радикалының қышқылдар және негіздермен протон алмасуы: жартылай эмпирикалық квантты-химиялық зерттеулер

Пустолайкина И.А. *, Кутжанова К.Ж.,
Стадник И.Л., Курманова А.Ф.

Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды
мемлекеттік университеті,
Қарағанды, Қазақстан
*E-mail: irinamorozo@mail.ru

Протон қатысуы арқылы жүретін реакциялар аналитикалық, биологиялық және технологиялық химияда көптеп қарастырылған. Басқа катиондармен салыстырғанда протон тасымалдаудың жоғары жылдамдығы оның әртүрлі механизмдері бар екендігі туралы көптеген көзқарастарға әкелді, бірақ бұл сұрақтың шешімін әлі де болса ғалымдар тапқан жоқ. Сутектік байланысты комплекстердегі алмасу процестерін квантты-химиялық зерттеу, сутектік байланыс тізбегі арқылы протон тасымалдаудың қарапайым актісінің механизмі ретінде қарастыруға, сонымен бірге қышқыл-негіздік әрекеттесуді түсінуге мүмкіндік берді.

Құрылысы жағынан күрделі парамагнитті қышқылдардың протондану қасиеттерін көрсете алатын көлемі жағынан үлкен емес оксиметилді радикал $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ модельдік бөлшек ретінде қарастырылды. Gaussian-2009 бағдарламасы көмегімен UAM1 әдісі арқылы оксиметил радикалы $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ мен оның диамагнитті туындысының CH_3OH аминдер, су және карбон қышқылдарымен протон алмасу реакцияларына квантты-химиялық модельдеу жүргізілді. Ауыспалы күйді анықтау QST2 әдісі, координата реакциялары бойынша есептеулер үшін IRC процедурасы қолданылды. Қышқылдар және негіздермен $\bullet\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ ауыспалы күйлерінің әртүрлі құрылыстары көрсетілді. Негіздермен протон алмасу механизмдерінің сатылап жүретіндігі, ал карбон қышқылдары комплекстерінің протон алмасуы параллель механизм арқылы жүретіндігі байқалды. Парамагнитті және диамагнитті жүйелерде протон алмасу реакцияларында ұқсастықтар бар екендігі анықталды. Қышқыл-негіздік әрекеттесу кезінде реакцияға түсуші заттардың табиғатына тәуелді болатын протон алмасу реакцияларының механизмі сутектік байланыс арқылы түзілген циклді комплекстердің құрылысымен анықталады деген болжам жасалынды.

Түйін сөздер: протон алмасу; протон тасымалдау; оксиметилді радикал; сутектік байланыс арқылы түзілген комплекс; реакциялардың сатыланған және параллель механизмі; квантты-химиялық есептеу; UAM1; QST2; IRC; Gaussian-2009.

Proton exchange between oxymethyl radical and acids and bases: semiempirical quantum-chemical study

Pustolaikina I.A. *, Kutshanova K.Zh.,
Stadnik I.L., Kurmanova A.F.

Karaganda State University named after
E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan
*E-mail: irinamorozo@mail.ru

The reactions with proton participation are widely represented in the analytical, technological and biological chemistry. Quantum-chemical study of the exchange processes in hydrogen bonding complexes will allow us to achieve progress in the understanding of the elementary act mechanism of proton transfer in hydrogen bonding chain as well as the essence of the acid-base interactions. Oxymethyl radical $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ is small in size and comfortable as a model particle that well transmits protolytic properties of paramagnetic acids having more complex structure. Quantum-chemical modeling of proton exchange reaction oxymethyl radical $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ and its diamagnetic analog CH_3OH with amines, carboxylic acids and water was carried out using UAM1 method with the help of Gaussian-2009 program. QST2 method was used for the search of transition state, IRC procedure was applied for the calculation of descents along the reaction coordinate. The difference in the structure of transition states of $\bullet\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ with bases and acids has been shown. It has been confirmed that in the case of bases, consecutive proton exchange mechanism was fixed, and in the case of complexes with carboxylic acids parallel proton exchange mechanism was fixed. The similarity in the reaction behavior of paramagnetic and diamagnetic systems in the proton exchange has been found. It was suggested that the mechanism of proton exchange reaction is determined by the structure of the hydrogen bonding cyclic complex, which is, in turn, depends from the nature of the acid-base interactions partners.

Keywords: proton exchange; proton transfer; oxymethyl radical; complexes by hydrogen bonding; sequential and parallel reaction mechanism, quantum-chemical calculations.



Обмен протонами оксиметильного радикала с кислотами и основаниями: полуэмпирическое квантово-химическое исследование

Пустолайкина И.А.*, Кутжанова К.Ж., Стадник И.Л., Курманова А.Ф.

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

*E-mail: irinamorozo@mail.ru

1. Введение

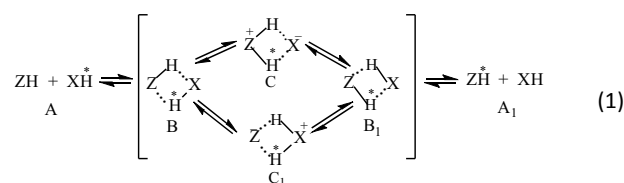
Реакции с участием протона широко представлены в аналитической, биологической и технологической химии. Благодаря своим малым размерам и небольшому заряду протон обладает уникально высокой подвижностью, способностью глубоко внедряться в электронные оболочки других атомно-молекулярных частиц, осуществляет специфический вид водородной связи. Аномально высокая скорость переноса протона по сравнению с другими катионами привела к многочисленным спорам относительно существования различных механизмов переноса протона [1-3], однако однозначной точки зрения на данный вопрос учеными до сих пор не выработано.

Комплексы, образующиеся между реакционными партнерами в растворах за счет водородной связи, благоприятствуют протеканию протолитических реакций [4]. Обмен протонами между компонентами бинарных и более сложных водно-органических растворов является важной стадией химических взаимодействий в системах с водородными связями. В свою очередь, водородсвязанные комплексы составляют основу пространственно-временной организации жидких растворов [5]. Поэтому изучение обменных процессов в них позволит продвинуться в понимании структуры растворов.

Одним из наиболее эффективных методов экспериментального исследования протонного обмена является ЭПР-спектроскопия [6-8]. Бимолекулярные реакции протонного обмена ЭПР-спектроскопически фиксируются между радикальными N-кислотами (XН) и другими протонодонорами (ZH), такими как первичные и вторичные амины, карбоновые кислоты, вода, спирты и другие

протолиты. При этом радикалы демонстрируют двойственную протолитическую способность, выступая в роли кислоты или основания в зависимости от природы реакционного партнера [9].

Согласно современным представлениям первичная реакция между кислотой ZH и основанием XН* может состоять в образовании комплекса за счет водородной связи (КВС) [10]. Для протекания протонного обмена необходимо возникновение КВС циклического типа (ЦКВС) с двумя водородными связями между реагентами. Следующим этапом происходит перенос протона от кислоты к основанию с образованием соответствующих ионов и их связыванием в ионный комплекс за счет водородной связи (ИКВС):



Из схемы (1) видно, что перенос протона является одной из стадий протонного обмена. При этом реакция обмена протонами является вырожденным процессом, так как исходное B и конечное B₁ состояния системы геометрически и энергетически тождественны.

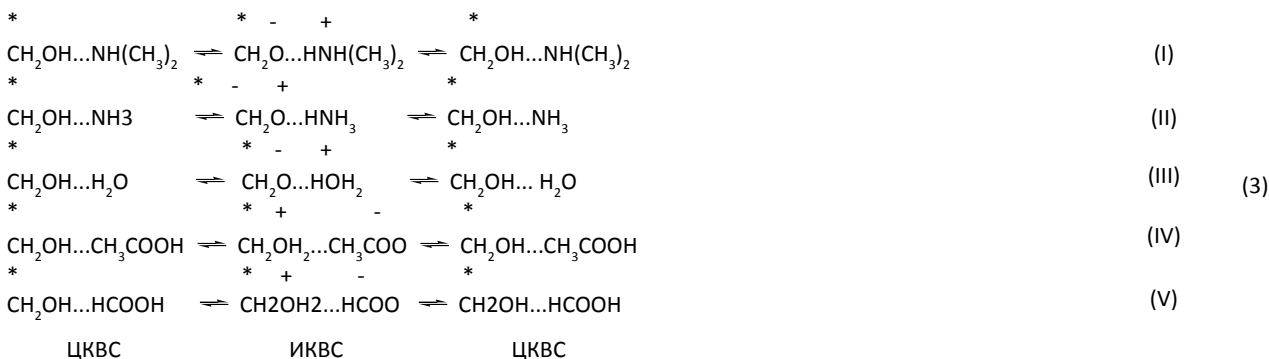
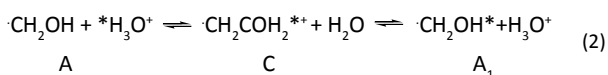
На схеме (1) звездочкой обозначен протон с измененной ориентацией ядерного спина, которая проявляется в спектре ЭПР свободного радикала. ЭПР-спектроскопически достаточно легко идентифицируются радикальные частицы A и A₁, а также ионные пары C и C₁. Спектры ЭПР ЦКВС B и B₁ не поддаются однозначному соотнесению, так как они

не отличаются по g -факторам от исходных семихинонных радикалов A и A_1 . Для моделирования ЦКВС удобно использовать методы современной квантовой химии.

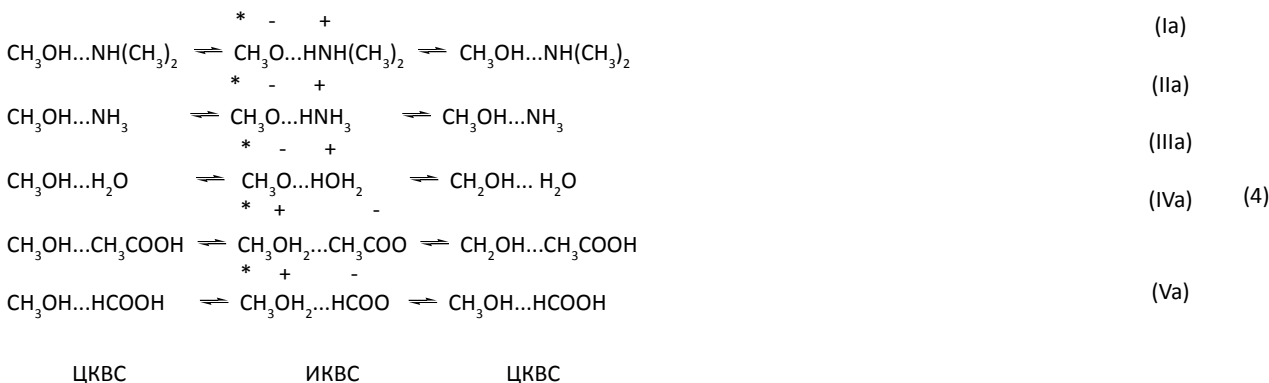
Целью настоящей работы ставилось квантово-химическое исследование механизма реакции протонного обмена в циклических комплексах за счет водородной связи оксиметильного радикала с некоторыми кислотами и основаниями.

2. Эксперимент

Оксиметильный радикал $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ является небольшой по величине удобной модельной частицей, передающей протолитические свойства более сложных по строению парамагнитных кислот, какими являются стабильные семихинонные радикалы. Следует также отметить, что, несмотря на экспериментальные трудности, ОМР был исследован Г. Фишером методом ЭПР-спектроскопии на предмет протолитической активности и способности к протонному обмену [11]. Из зависимости расщепления протона водорода от pH среды в спектре ЭПР свободного радикала $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ в подкисленных водных растворах установлен перенос протона. Этот обмен объяснен реакцией:



и диамагнитных (Ia-Va) системах:



В данной реакции в зависимости от скорости бимолекулярной жидкофазной реакции ЭПР-спектроскопически регистрируется суммарный спектр частиц A и A_1 , зарегистрировать спектры ЭПР промежуточных интермедиатов реакции (2) не удается. В работах по исследованию кинетики протонного обмена методом ЯМР-спектроскопии также не удается определить структуры интермедиатов, участвующих в быстром протонном обмене в жидкой фазной среде из-за невысокой характеристической частоты метода [12-15]. Даже в настоящее время определение структуры возможных интермедиатов реакции, а следовательно и механизма реакции методами ЯМР- и ЭПР-спектроскопии является недостижимой задачей, но которая может быть решена с помощью методов квантовой химии.

ЭПР-спектроскопические исследования многих гидроксилсодержащих свободных радикалов показывают, что кинетические и термодинамические кислотности последних значительно превосходят по величине аналогичные характеристики родственных им, т.е. исходных для их синтеза, валентно насыщенных соединений [16-19]. Например, кислотность оксиметильного радикала выше, чем у метанола [20]. Поэтому для осуществления более аргументированной интерпретации расчетных данных, было выполнено квантово-химическое моделирование протонного обмена в системах с участием парамагнитной частицы ОМР, а также ее диамагнитного аналога метанола.

Моделирование реакции протонного обмена, т.е. построение профилей поверхностей потенциальной энергии (ППЭ), осуществлялось на следующих типах реакций в парамагнитных (I-V):

На схемах 3-4 кислотно-основные партнеры ОМР и метанола расположены в порядке возрастания кислотной силы (убывания pK_a): $NH(CH_3)_2 < NH_3 < H_2O < CH_3COOH < HCOOH$. Так, диметиламин является более сильным основанием по сравнению с аммиаком; вода, ввиду своих амфолитных свойств, занимает промежуточное положение между аминами (аммиак и диметиламин) и карбоновыми кислотами (уксусной и муравьиной). При этом ОМР/метанол в системах I-III и Ia-IIIa характеризуются более высокой кислотной силой по сравнению с реакционными партнерами, т.е. будут играть роль донора протонов, тогда как в системах IV-V и IVa-Va им отведена роль акцептора протонов.

Квантово-химические расчеты были выполнены полуэмпирическим методом UAM1 с помощью программы Gaussian-2009 [21] с полной оптимизацией всех геометрических параметров. Для учета спиновых состояний расчетных структур был использован неограниченный метод Хартри-Фока (Unrestricted Hartree-Fock method, UHF), который рассматривает спин-орбитали с различным пространственным распределением для a- и b- орбиталей [22]. Этот метод применяется при изучении систем с открытыми электронными оболочками, каковыми являются свободные радикалы.

Выбор полуэмпирического метода AM1 для выполнения расчетов обусловлен специальной параметризацией данного метода для систем с водородными связями [23]. Кроме того, предварительные расчеты показали, что только данный метод позволяет квантово-химически идентифицировать циклические комплексы ОМР с протолитами при полной оптимизации всех геометрических параметров. Были выполнены расчеты комплексов за счет водородной связи оксиметильного радикала с аммиаком с полной оптимизацией всех геометрических параметров полуэмпирическими методами AM1, PM3, PM6, неэмпирическими методами ab initio и DFT в базисах 6-31G, 6-31G++, 6-311G, 6-311++, cc-pVDZ, cc-pVTZ, DGDZVP,

DGDZVP2, DGTZVP, GEN, GENECF, LanL2DZ, LanL2MB, SDD. Было установлено, что комплексы за счет водородной связи циклического типа системы оксиметильный радикал – аммиак при полной оптимизации всех геометрических параметров позволяет зафиксировать лишь полуэмпирический метод квантовохимических расчетов AM1. Все остальные протестированные полуэмпирические и неэмпирические методы для исследуемой системы при оптимизации исходной геометрии комплекса циклического типа на выходе давали комплекс линейного типа. Расширение базисного набора для неэмпирических методов не дало положительного результата – циклический комплекс для системы ОМР – аммиак по-прежнему не фиксировался.

Для поиска переходного состояния был использован метод квадратичного синхронного транзита QST2 (Quadratic Synchronous Transit Approach) [24-25], требующий задания геометрии исходного и конечного состояний рассматриваемой реакции. В качестве исходного состояния рассматриваемой реакции протонного обмена бралась геометрия ЦКВС В (схема 1), в качестве конечного состояния системы – геометрия ЦКВС В₁. Исходное и конечное состояния системы при этом были геометрически и энергетически тождественны, различаясь лишь положением атомов водорода, участвующих в реакции обмена (рисунок 1).

3. Результаты и обсуждения

На рисунках 2-3 представлено пространственное расположение атомов в исходном и переходном состояниях рассматриваемых реакций I-V и Ia-Va, а также их полные энергии.

Как видно из представленных на рисунках 2-3 структур, комплексы с радикалом $\bullet CH_2OH$ и его диамагнитным аналогом CH_3OH имеют схожее строение. В большинстве рассматриваемых комплексов реперные атомы кислорода, азота и водорода, участвующие в образовании межмолекулярных водородных связей, лежат в одной плоскости. Исключением являются комплексы с диметиламином и водой. Распределение кислотно-основных ролей в парамагнитных

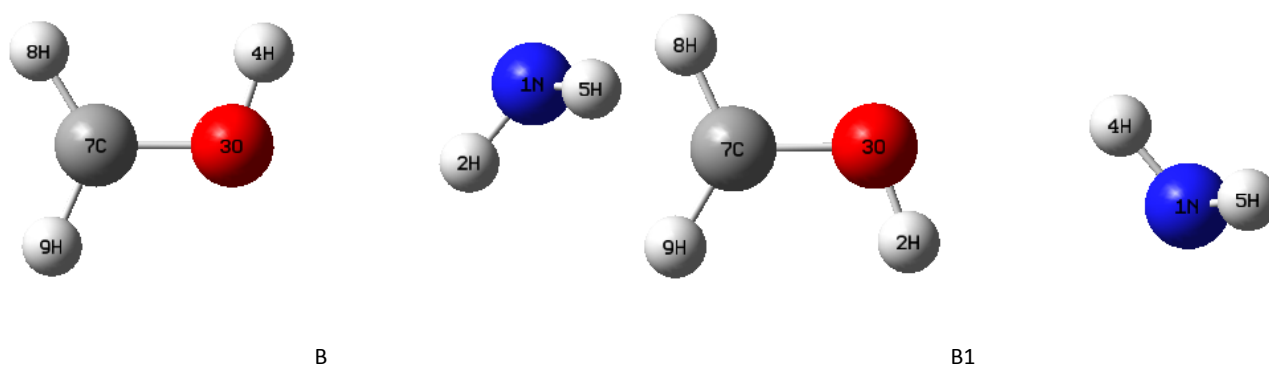


Рисунок 1 – Исходное и конечное положения системы реакции протонного обмена между ОМР и аммиаком

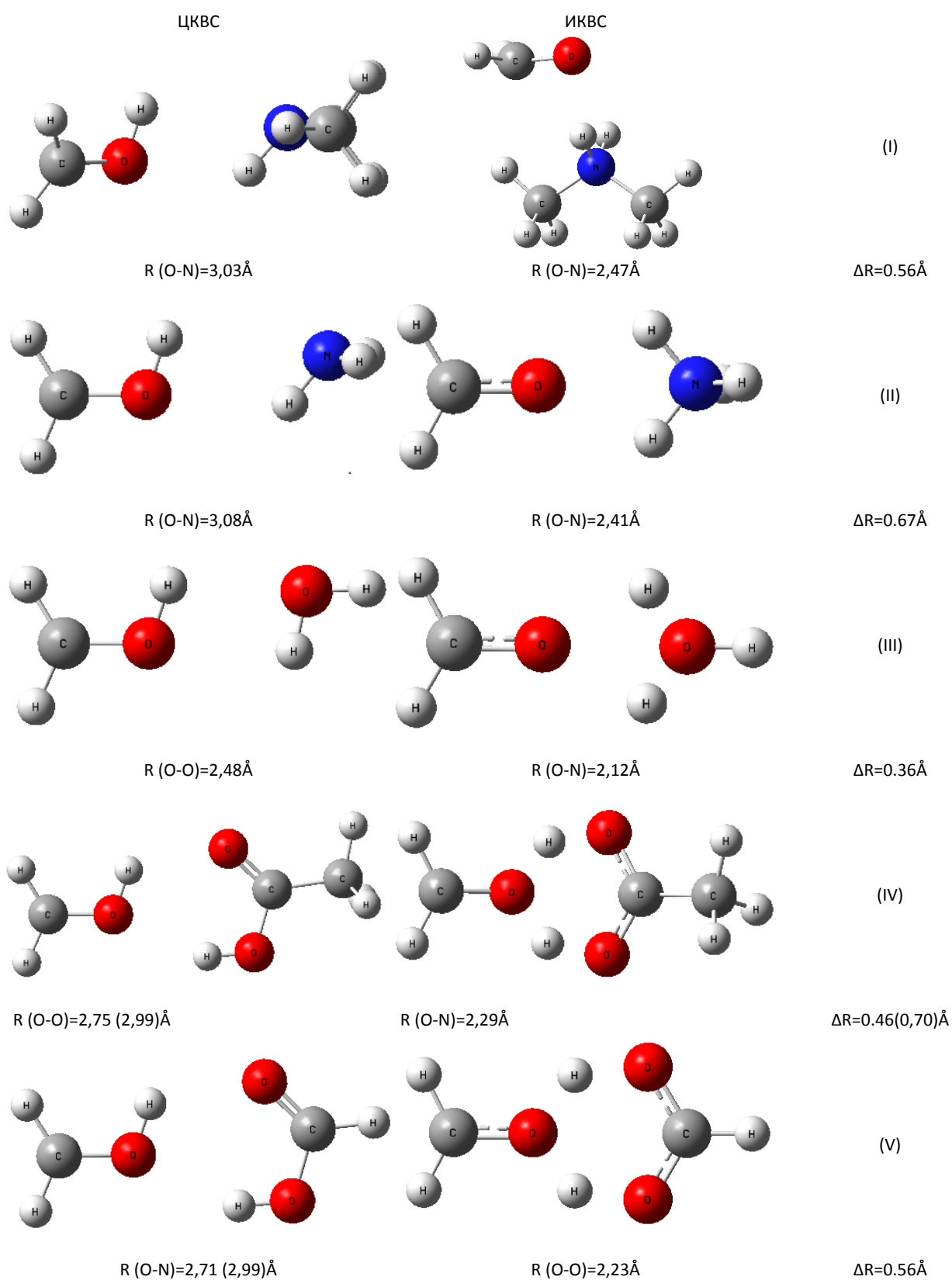


Рисунок 2 – Пространственное расположение атомов и длина водородного мостика в парамагнитных комплексах (I-V)

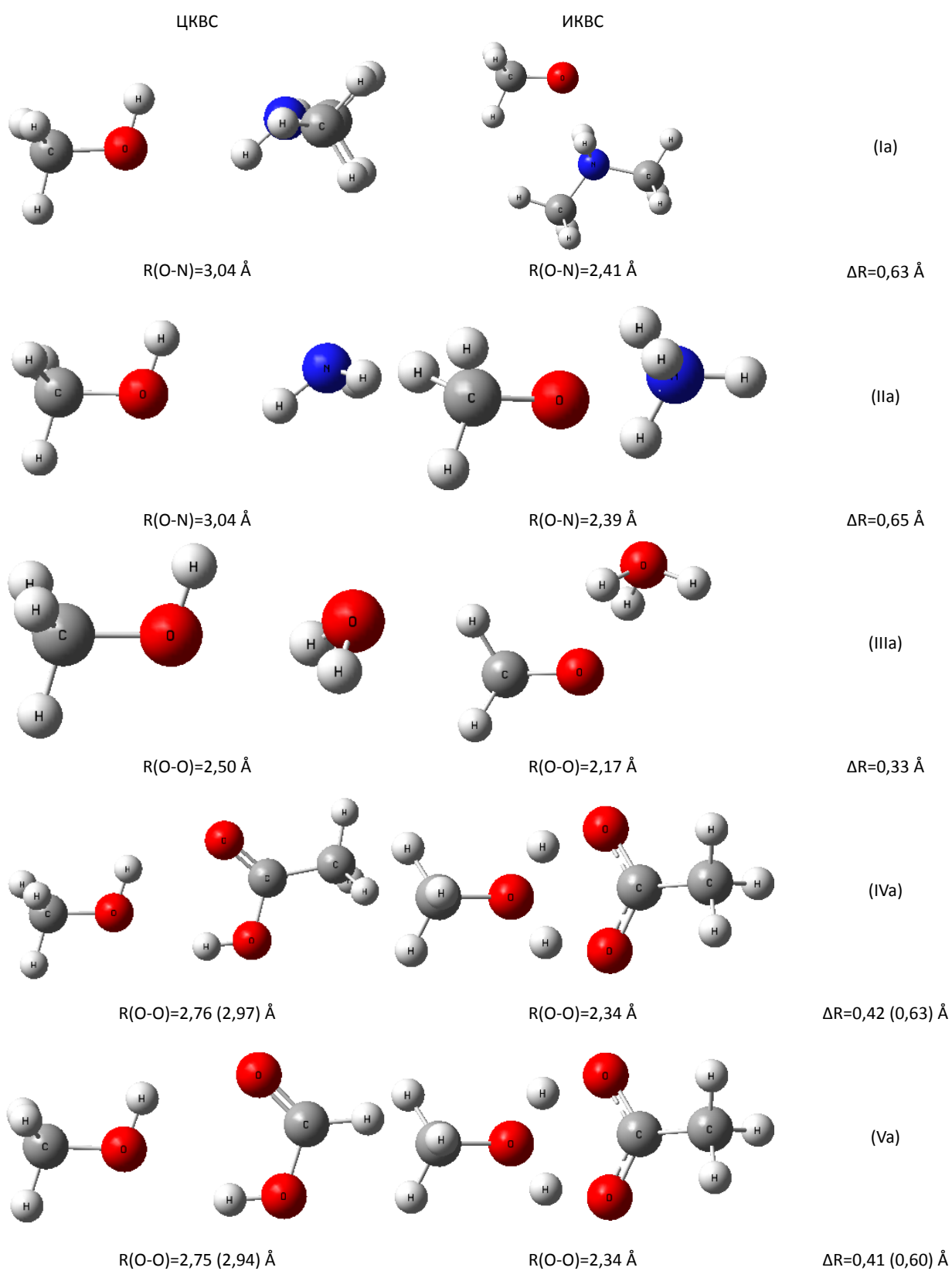


Рисунок 3 – Пространственное расположение атомов и длина водородного мостика в диамагнитных комплексах (Ia-Va)

и диамагнитных системах одинаковое. Так, оксиметильный радикал в системах (I-III) с аминами и водой играет роль донора протона, т.е. является кислотой по Бренстеду, и в переходном состоянии системы образуется комплекс из кислотного остатка $\text{OMP} \cdot \text{CH}_2\text{O}^-$ и ионов аммония NH_4^+ , $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+$ или гидроксония H_3O^+ . В системах (IV-V) с карбоновыми кислотами OMP принимает протон и играет роль основания. Аналогичным образом в реакциях (Ia-Va) ведет себя диамагнитный аналог OMP – метанол: с аминами и водой играет роль кислоты, с карбоновыми кислотами – роль основания.

Длина водородного мостика R (расстояние между гетероатомами реакционных партнеров) не имеет больших различий между системами с открытыми и закрытыми электронными оболочками. Во всех рассматриваемых случаях наблюдается сокращение длины водородного мостика при переходе от ЦКВС к ИКВС. Сокращение длины водородного мостика составляет величину $\Delta R \approx 0,33\text{-}0,76 \text{ \AA}$, при этом минимальное сокращение наблюдается в случае с водой, максимальное – в случаях с карбоновыми кислотами.

Обращает на себя внимание различие в структуре комплексов с основаниями (I-III, Ia-IIIa) и карбоновыми кислотами (IV-V, IVa-Va): с основаниями образуется несимметричный четырехцентровой водородный мостик, тогда как с кислотами наблюдается симметричный пятичленный цикл, напоминающий по структуре хелат. Данная особенность может найти отражение в механизме протонного обмена.

Для исследования механизма реакции протонного обмена и расчетов спусков по координате реакции из переходного состояния (ИКВС) в сторону реагентов и продуктов реакции (ЦКВС) была применена процедура IRC (Intrinsic Reaction Coordinate method – метод внутренней координаты реакции) [26]. Были получены профили поверхности потенциальной энергии реакции протонного обмена в рассматриваемых системах (рисунки 4-5).

Как видно из представленных на рисунках 4-5 графиков, внешний вид кривых для парамагнитных и диамагнитных

систем имеет схожий характер: в случае взаимодействия с аминами в точках максимума кривой наблюдается плато, отвечающее ИКВС с аммониевым катионом; в то время как в случае взаимодействия с карбоновыми кислотами в точке максимума фиксируется четко выраженный пик; системы с водой занимают промежуточное положение с немного скругленной вершиной. В целом, вид кривой профиля ППЭ протонного обмена в рассматриваемых системах может коррелировать со стабильностью переходного состояния данной реакции в каждом отдельном случае. Так, плато в системах с аминами говорит о стабильности образующегося ионного комплекса: $\cdot\text{CH}_2\text{O}^- \dots \text{HNN}(\text{CH}_3)_2$, $\cdot\text{CH}_2\text{O}^- \dots \text{HNNH}_3$, $\cdot\text{CH}_3\text{O}^- \dots \text{HNN}(\text{CH}_3)_2$, $\cdot\text{CH}_3\text{O}^- \dots \text{HNNH}_3$. Образующийся относительно стабильный ионный комплекс в системах с аминами, в свою очередь, может свидетельствовать о возможности реакции протонного переноса в данных системах. Тогда как четко выраженный пик на профиле ППЭ систем с карбоновыми кислотами говорит о неустойчивости образующегося переходного состояния и меньшей вероятности протекания реакции протонного переноса в данных системах. Это подтверждается ЭПР-спектроскопическими данными, ведь спектр протонированного оксиметильного радикала $\cdot\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ не был зарегистрирован в водном растворе серной кислоты [27]. Ясно, что ион $\cdot\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ выполняет роль короткоживущего интермедиата в реакции межмолекулярного протонного обмена. В целом в результате сравнения внешнего вида кривых ППЭ на рисунках 4-5 для парамагнитных и диамагнитных систем можно отметить большую растянутость пиков в первом случае, т.е. наличие радикального центра в системе сопровождается очевидной стабилизацией переходного состояния реакции протонного обмена. Таким образом, можно констатировать тот факт, что наличие неспаренного электрона в партнерах кислотно-основного взаимодействия способствует стабилизации ИКВС, и, в особенности, если радикальный центр входит в состав аниона.

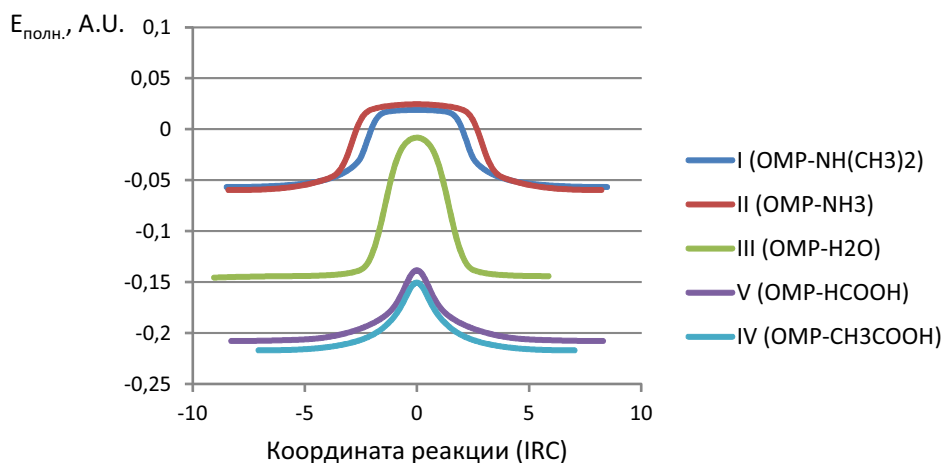


Рисунок 4 – Профили ППЭ протонного обмена в парамагнитных системах I-V

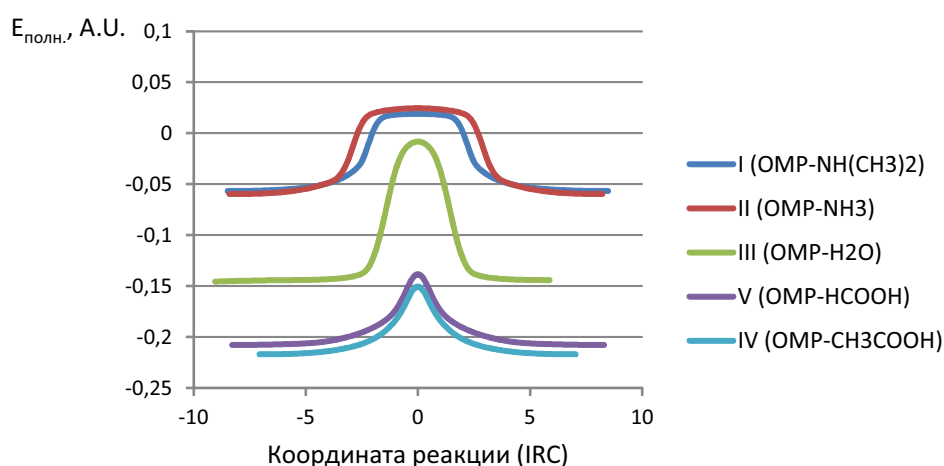


Рисунок 5 – Профили ППЭ протонного обмена в диамагнитных системах Ia-VIa

Таблица 1 – Энергии активации реакции протонного обмена в рассматриваемых системах

№	Система	E _{полн.} , A.U.		E _{акт.} , A.U.	
		исходное состояние	переходное состояние	A.U.	кДж/моль
I	OMP - NH(CH ₃) ₂	-0,05583708	0,01881251	0,074650	195,9925
Ia	CH ₃ OH - NH(CH ₃) ₂	-0,10335554	-0,01035171	0,093004	244,1816
II	OMP - NH ₃	-0,05983568	0,02439095	0,084227	221,1370
IIa	CH ₃ OH - NH ₃	-0,10633635	-0,01889427	0,087442	229,5792
III	OMP - H ₂ O	-0,14433887	-0,00837422	0,135965	356,9752
IIIa	CH ₃ OH - H ₂ O	-0,19341673	-0,08877288	0,104644	274,7424
IV	OMP - CH ₃ COOH	-0,21679780	-0,15063392	0,066164	173,7133
IVa	CH ₃ OH - CH ₃ COOH	-0,26338119	-0,20090638	0,062474	164,0276
V	OMP - HCOOH	-0,20790503	-0,13841144	0,069494	182,4554
Va	CH ₃ OH - HCOOH	-0,25458387	-0,19231192	0,062272	163,4950

*1 A.U. = 2625,5 кДж/моль

Была оценена энергия активации реакции протонного обмена в рассматриваемых парамагнитных и диамагнитных системах как разница в полных энергиях переходного (ИКВС) и исходного (ЦКВС) состояний. Полученные значения представлены в таблице.

Из представленных в таблице 1 данных видно, что активационный барьер реакции межмолекулярного протонного обмена в парамагнитных и диамагнитных системах варьируется в пределах 163-357 кДж/моль. В обоих случаях энергия активации больше для систем с аминами и меньше для систем с карбоновыми кислотами; с водой и там, и там наблюдается максимальное значение энергии активации. В целом несколько завышенное значение энергии активации может быть объяснено особенностями полуэмпирического метода расчета AM1, специально параметризованного

под системы с водородными связями и, соответственно, завышающего величину энергии водородной связи.

Визуализация изменения взаимного расположения атомов кислотно-основных партнеров в ходе межмолекулярного протонного обмена в рассматриваемых парамагнитных и диамагнитных системах с помощью процедуры IRC [26-28] в графической оболочке GaussView 5.0.8 [29] позволила проследить механизм реакции. Так, в случае с аминами и водой наблюдался последовательный механизм обмена протонами с первичным переносом протона от OMP/метанола к основанию и последующей отдачей другого протона ониевым катионом. В комплексах с карбоновыми кислотами наблюдался параллельный механизм обмена протонами, когда два протона одновременно начинают движение навстречу реакционным партнерам. Ранее

было отмечено различие в структуре комплексов с основаниями (I-III, Ia-IIIa) и карбоновыми кислотами (IV-V, IVa-Va), которое, по-видимому, и обуславливает разный механизм протонного обмена в данных системах. Визуально также фиксировалось сокращение длины водородного мостика при формировании переходного состояния в ходе реакции протонного обмена во всех рассматриваемых парамагнитных и диамагнитных системах. Анализ изменения распределения зарядов на атомах реакционных партнеров показал, что в ходе реакции осуществляется переход протона, а не атома водорода.

4. Заключение

Таким образом, на основании квантово-химического моделирования протонного обмена в парамагнитных и диамагнитных системах показано, что механизм реакции определяется строением циклического комплекса за счет водородной связи, которое, в свою очередь, зависит от природы реакционных партнеров кислотно-основного взаимодействия. Выявлено, что парамагнитные и диамагнитные системы проявляют себя сходным образом в реакциях протонного обмена. Отмечено, что с основаниями в рассматриваемых системах образуется несимметричный четырехцентровой водородный мостик, тогда как с кислотами наблюдается симметричный пятичленный цикл, напоминающий по структуре хелат. При этом в первом случае фиксируется последовательный механизм обмена протонами

с первичным переносом протона от OMP/метанола к основанию и последующей отдачей другого протона ониевым катионом. В комплексах с карбоновыми кислотами фиксируется параллельный механизм обмена протонами, когда два протона одновременно начинают движение навстречу реакционным партнерам. Параллельный механизм обмена протонами с кислотами характеризуется нестабильным переходным состоянием (ИКВС) и меньшим активационным барьером. В то время как в системах с аминами отмечается большая стабильность образующегося интермедиата реакции протонного обмена, что, в свою очередь, может свидетельствовать о возможности протекания реакции протонного переноса в данных системах.

Суммируя вышеприведенные факты, можно констатировать, что, несмотря на кажущуюся простоту реакций протонного переноса и обмена, полного понимания природы этих процессов далеко еще не достигнуто. Важность этой проблемы связана как с физико-химическими аспектами жидкофазных кислотно-основных реакций, так и с большой ролью процессов переноса протона в различного рода биохимических системах. Переходя к протолитическим реакциям с участием свободных радикалов, можно отметить, что появление неспаренного электрона придает кислотно-основным системам, кроме очевидной уникальности, новый имидж, распространяющий традиционные химические представления о реакционной способности вещества на огромное число молекулярных осколков - носителей парамагнетизма.

Список литературы

- 1 Белл Р. Протон в химии. – М.: Мир, 1977. – 384 с.
- 2 Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь, пер. с англ. – М.: Наука, 1964. – 462 с.
- 3 Scheiner S. In hydrogen bonding. A theoretical perspective. – New York: Oxford University Press, 1997. – 396 p.
- 4 Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012. – 400 с.
- 5 Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Ю.М. Кесслер, В.Е. Петренко, А.К. Лященко и др.; отв. ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003. – 404 с.
- 6 Методы исследования быстрых реакций / под ред. Г. Хеммиса. – М.: Мир, 1977. – 716 с.
- 7 Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Applications, 2nd Edition. – Wiley, John & Sons, 2007. – 687 p.
- 8 Kawamuri A., Yamauchi J., Ohta H. EPR in the 21 Century. – Elsevier Science, 2002. – 852 p.
- 9 Никольский С.Н. ЭПР-спектроскопия кинетики протолитических реакций в растворах органических кислот и оснований. Дис. на соиск. научн. ст. докт. хим. наук: 02.00.04. – Караганда, КарГУ. – 2010. – 249 с.
- 10 Масалимов А.С., Тур А.А., Никольский С.Н. Протолитические реакции 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с азотистыми основаниями // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2016. – Т. 52, № 1. – С. 25-31.
- 11 Fischer H. Rapid proton exchange of the free radical CH_2OH as studied by ESR // Molecular Physics. – 1965. – Vol. 9. – P. 149.
- 12 Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 520 с.
- 13 Berger S., Braun S. 200 and More NMR Experiments. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – 834 p.
- 14 Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. – М.: Мир, 1990. – 709 с.
- 15 Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. – М.: Мир, 1992. – 401 с.
- 16 Храмцов В.В., Вайнер Л.М. Реакции переноса протона в свободных радикалах. Спиновые рН-зонды // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, вып. 9. – С. 1440.

- 17 Володарский Л.Б., Григорьев И.А., Диканов С.А., Резников В.А., Шукин В.И. Имидазолиновые радикалы. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 154.
- 18 Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. – М.: Химия, 1973. – С.338.
- 19 Masalimov A.S., Melbardis L.E., Prokof'ev A.I. Kinetics of proton exchange between semiquinone radicals and hydrochloric acid // Russian Chemical Bulletin. – 1993. – Vol. 42. – P. 74-77.
- 20 Laroff G.P., Fessenden P.W. Equilibrium and kinetics of the acid dissociation of several hydroxyalkyl radicals // The Journal of Physical Chemistry. – 1973. – Vol. 77. – P. 1283.
- 21 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 09, Revision C.01. – Wallingford: Gaussian Inc., 2009. – 320 p.
- 22 David B. Cook. Handbook of Computational Quantum Chemistry. – Dover Publications, 2005. – 832 p.
- 23 Кларк Т. Компьютерная химия / пер. с англ. Коркина А.А., под ред. Мاستрюкова В.С., Панченко Ю.Н. – М.: Мир, 1990. – 383 с.
- 24 Peng C., Schlegel H. B. Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition states // Israel Journal of Chemistry, 1993. – Vol. 33. – P. 449.
- 25 Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H. B., Frisch M. J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states // Journal of Computational Chemistry. – 1996. – Vol. 17. – P. 49.
- 26 Fukui K. The path of chemical-reactions – The IRC approach // Accounts of Chemical Research. – 1981. – Vol. 14. – P. 363-368.
- 27 Hratchian H.P., Schlegel H.B. Accurate reaction paths using a Hessian based predictor-corrector integrator // Journal of Chemical Physics. – 2004. – Vol. 120. – P. 9918-9924.
- 28 Hratchian H.P., Schlegel H.B. Using Hessian updating to increase the efficiency of a Hessian based predictor-corrector reaction path following method // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2005. – Vol. 1. – P. 61-69.
- 29 Dennington R., Keith, T., Millam, J. GaussView, Version 5. – Shawnee Mission KS: Semichem Inc., 2009. – 210 p.

References

- 1 Bell RP (1977) Proton in Chemistry [Proton v himii]. Mir, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 978-5-91559-044-0
- 2 George C Pimentel, Aubrey L McClellan (1960) The hydrogen bond. W.H.Freeman & Co Ltd, San Francisco and London, UK. ISBN 978-0-71670-113-2
- 3 Scheiner S. (1997) Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective. Oxford University Press, New York, USA. ISBN 978-0-19509-011-6
- 4 Kaplan I.G. (2012) Intermolecular interactions. The physical interpretation, computer simulations and modeling capabilities [Mezhmolekuljarnye vzaimodejstvija. Fizicheskaja interpretacija, komp'juternye raschety i model'nye potenciali]. BINOM, Laboratorija znanij, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 978-5-94774-939-7
- 5 Kessler YM, Petrenko VE, Lyashenko AK, etc. (2003) Water: structure, state, solvation. Recent achievements [Voda: struktura, sostojanie, sol'vatsija. Dostizhenija poslednih let], ed. by Kutepov AM. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 5-02-006485-8
- 6 (1974) Investigation of rates and mechanisms of reactions, ed. by Hammes GG. Wiley, New York, USA. ISBN 978-0-47193-095-2
- 7 Weil JA, Bolton JR (2007) Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and applications, 2nd Edition. Wiley, John & Sons, New York, USA. ISBN 978-0471754961
- 8 Kawamuri A, Yamauci J, Ohta H (2002) EPR in the 21 Century. Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands. ISBN 978-0-444-50973-4
- 9 Nikolskiy SN (2010) EPR spectroscopy of protolytic reactions kinetics in solutions of organic acids and bases [EPR-spektroskopija kinetiki protoliticheskikh reakcij v rastvorah organicheskikh kislot i osnovanij]. Abstract of dissertation for Doctor of Chemical Sciences Degree. Karaganda, Kazakhstan. (In Russian)
- 10 Masalimov AS, Tur AA, Nikolskiy SN (2016) Theoretical and Experimental Chemistry 52:57-65. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1007/s11237-016-9451-0>
- 11 Fischer H (1965) Mol Phys 9:149-152. <http://dx.doi.org/10.1080/00268976500100161>
- 12 Silverstein R, Webster F, Kiml D (2011) Spectrometric identification of organic compounds [Spektrometricheskaja identifikacija organicheskikh soedinenij]. BINOM, Laboratorija znanij, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 978-5-94774-392-0.
- 13 Berger S, Braun S (2004) 200 and more NMR experiments. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. ISBN 978-3-527-31067-8
- 14 Ernst RR, Bodenhausen G, Wokaun A (1990) Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions. Oxford University Press, Oxford, England. ISBN: 978-0-198-55647-3
- 15 Derome AE (1987) Modern NMR techniques for chemistry research. Pergamon Press, Oxford, UK. ISBN 978-0-080-32513-2
- 16 Khramtsov VV, Vainer LM (1988) Russian Chemical Reviews 57:824-838 <http://dx.doi.org/10.1070/RC1988v057n09ABEH003393>
- 17 Volodarskiy LB, Grigoriev IA, Dikanov SA, Reznikov VA, Shukin VI (1988) Imidazoline nitroxyl radicals [Imidazolinovye nitroksil'nye radikaly]. Nauka, Novosibirsk, Russia. (In Russian). ISBN 5-02-028677-X
- 18 Buchachenko A.L., Wasserman A.M. (1973) The stable radicals [Stabil'nye radikaly]. – Himija, Moscow, Russia. (In Russian).
- 19 Masalimov AS, Melbardis LE, Prokof'ev AI (1993) Russ Chem B+ 42:74-77. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00699978>

- 20 Laroff GP, Fessenden PW (1973) *J Phys Chem* 77:1283-1288. <http://dx.doi.org/10.1021/j100629a021>
- 21 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR et al (2009) Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT. http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/m_citation.htm
- 22 David B Cook (2005) *Handbook of computational quantum chemistry*. Dover Publications, Mineola, New York, USA. ISBN 978-0-486-44307-2
- 23 Clark T (1990) *Computer chemistry [Komp'juternaja himija]*. Mir, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 5-03-001325-3
- 24 Peng C, Schlegel HB (1993) *Israel J Chem* 33:449-454. <http://dx.doi.org/10.1002/ijch.199300051>
- 25 Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H. B., Frisch M. J. (1996) *J Comput Chem* 17:49-56. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19960115\)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19960115)17:1<49::AID-JCC5>3.0.CO;2-0)
- 26 Fukui K (1981) *Accounts Chem Res* 14:363-368. <http://dx.doi.org/10.1021/ar00072a001>
- 27 Hratchian H. P., Schlegel H. B. (2004) *J Chem Phys* 120:9918-9924. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1724823>
- 28 Hratchian H. P., Schlegel H. B. (2005) *Journal of Chemical Theory and Computation* 1:61-69. <http://dx.doi.org/10.1021/ct0499783>.
- 29 Dennington, R., Keith, T., & Millam, J. (2009). GaussView, version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS. http://www.gaussian.com/g_tech/gv5ref/gv5citation.htm