

1. Weil J.A., Bolton J.R., Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications, J.Wiley, 2007, p.105.
2. Белл Р., Протон в химии, М., Мир, 1977, с.382.
3. Foresman J.B., Frisch A.E., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1996, p.180.

## ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНАНЫҢ ПРОТОЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

А.С. Мәсәлімов, А.Ф. Курманова, А.А.Тур, Р.Р. Рахимов

Фенилтиомочевинаның протолитикалық қасиеттері ЭПР-спектроскопиясы және кванттық химия әдістерімен зерттелінген.

## THE PROTOLYTIC PROPERTIES OF PHENYLTIOUREA

A.S. Masalimov, A.F. Kurmanova, A.A. Tur, R.R. Rachimov

The kinetic and mechanism of the fast proton exchange reaction in toluene solution of phenyltiourea were by EPR spectroscopy and quantum chemical methods investigated

УДК: 541.515

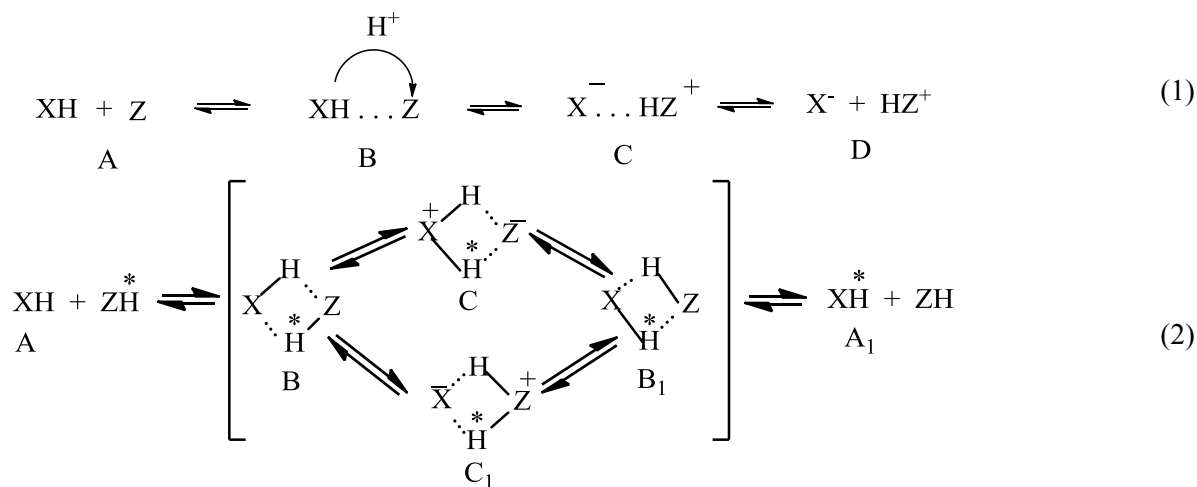
## ДИНАМИЧЕСКАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ПРОТОННОГО ПЕРЕНОСА И ОБМЕНА В ВЯЗКИХ СРЕДАХ

А.С. Масалимов, С.Н. Никольский, И.А. Пустолайкина, А.А. Тур

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан  
e-mail: [masalimov-as@mail.ru](mailto:masalimov-as@mail.ru)

Методом динамической ЭПР-спектроскопии исследованы скорости быстрых реакций межмолекулярного протонного обмена в растворах различных органических кислот и оснований.

Стабильный семихинонный радикал 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил (I), который легко генерируется в смеси вакуумированных растворов соответствующих пространственно-затрудненных ортохинона и пирокатехина, может быть использован в качестве кислого спинового зонда для ЭПР-спектроскопической оценки констант скоростей быстрых жидкофазных протолитических реакций различных кислот и оснований органической природы /1/. Механизмы указанных протолитических реакций протонных переноса и обмена можно отразить следующими общепринятыми схемами (1) и (2):



В схеме (2) звездочкой обозначен кислый протон с ориентацией ядерного спина, отличной от таковой в исходном спиновом зонде I. Если протонный перенос реализуется внутрикомплексно в межмолекулярных образованиях типа В, комплексах за счет водородной связи (КВС), линейного типа (ЛКВС), то быстрый межмолекулярный протонный обмен (МПО) происходит в интермедиатах типа В и В<sub>1</sub>, т.е. в четырехцентровых КВС циклического типа (ЦКВС).

Достоинством техники спигового зондирования кинетики быстропротекающих протолитических реакций в растворах является тот факт, что в исследуемой кислотно-основной системе ЭПР-спектроскопически проявляется только парамагнитная Н-кислота I, в то время как остальные компоненты реакционной системы являются спектрально прозрачными. Это в свою очередь позволяет производить широкое варьирование не только природы реакционных партнеров, но и изучать влияние на кинетику быстрых реакций указанного типа различных физико-химических свойств жидкой фазы, в частности всевозможной сольватации, а также вязкости среды.

Спектры ЭПР семихинонного спигового зонда I представляют собой триплет дублетов с константами СТВ неспаренного электрона с двумя магнитноэквивалентными кольцевыми протонами равной  $a_H = 3,92$  э и гидроксильным протоном  $a_{OH} = 1,62$  э. Магнитная эквивалентность кольцевых протонов I обусловлена быстрой водородотропией ( $\nu > 10^8 \text{ с}^{-1}$ ) в семихинонном радикале. Отрыв кислого протона от I например третичными аминами или аррениусовский быстрый МПО оксифеноксила с различными Н-кислотами сопровождаются в динамическом спектре ЭПР спигового зонда характерными уширениями линий СТС, которые представлены на рисунках 1 и 2.

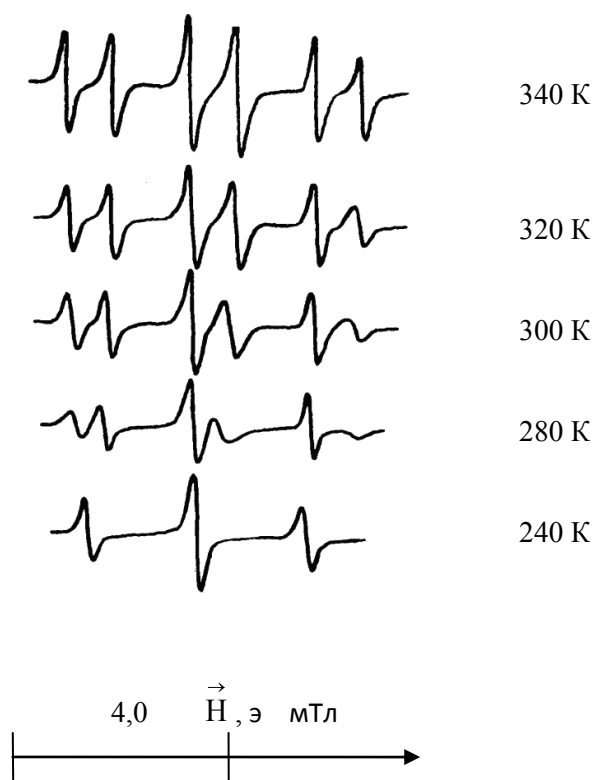


Рисунок 1 Спектры ЭПР толуольной смеси I с триэтиламином при различных температурах, К

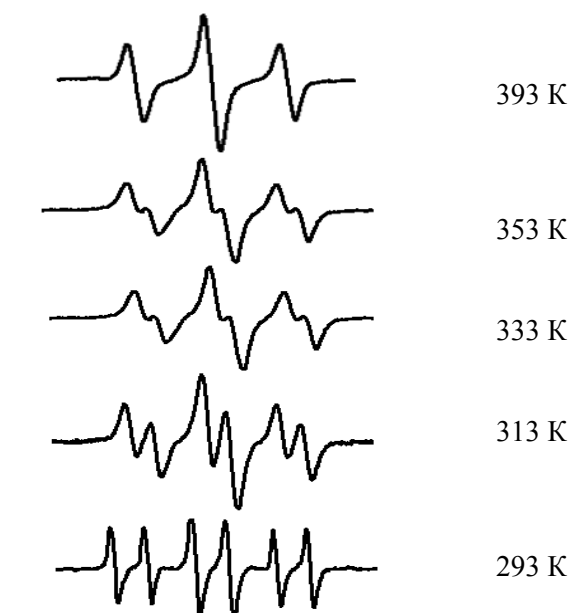


Рисунок 2 Спектры ЭПР толуольной смеси I с диэтиламином при различных температурах, К

Теория модифицированных уравнений Блоха и методы компьютерных программных расчетов, позволяющих определить из приведенных спектров ЭПР кинетические параметры быстрых реакций протонного переноса и обмена спигового зонда I различными органическими основаниями и кислотами в растворах представлена в работах /1-2/.

Интерес к исследованиям влияния динамических свойств среды на кинетику быстрых протолитических реакций в жидкой фазе, в частности влияния вязкости среды на скорость кислотно-основных процессов, обусловлен также и тем, что многие исследованные нами органические вещества содержат длинные алифатические заместители, которые могут своеобразно сказываться на протонакцепторных или протонодонорных свойствах молекул в растворе. Варьирование вязкости

среды осуществлялось изменением состава смеси толуол-вазелиновое масло. Последнее, как известно, представляет собой смесь линейных алканов с длиной углеводородной цепи  $C_{10}$ - $C_{16}$ .

На рисунках 3 и 4 представлены графические зависимости кинетических параметров межмолекулярных реакций протонного переноса (МПП) и обмена, а также диффузионных процессов в различных смесях вазелинового масла с толуолом, полученные из динамических спектров ЭПР, аналогичных представленным на рисунках 1 и 2. Удельная скорость трансляционной диффузии ( $k_D$ ) в исследуемых вязких смесях рассчитывалась по формуле Дебая:

$$k_D = 8RT/3000\eta, \quad (3)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость среды.

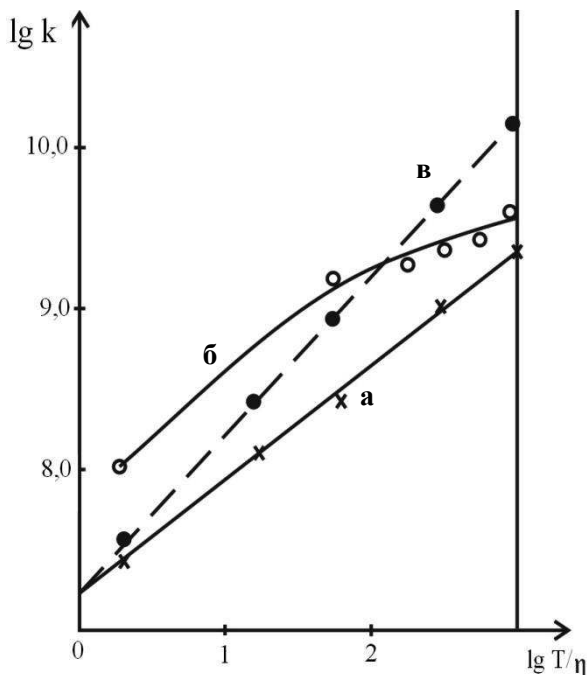


Рисунок 3 Зависимости от динамической вязкости среды удельных скоростей:  
а – протонного переноса; б – протонного обмена; в – трансляционной диффузии

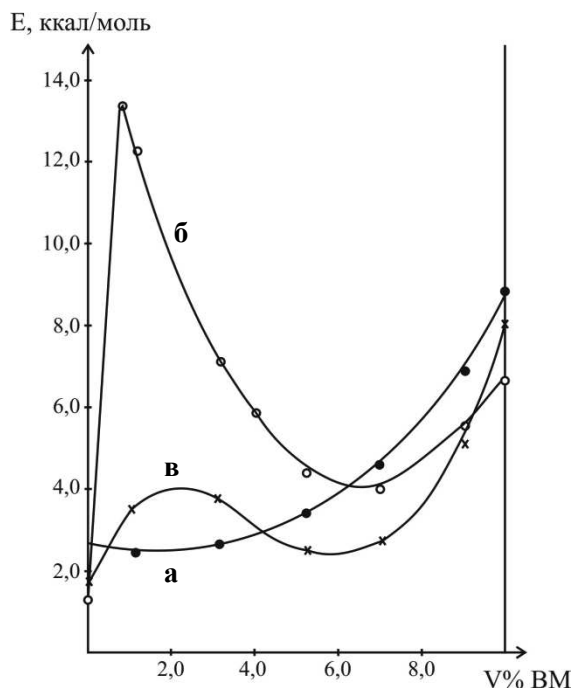


Рисунок 4 Зависимости от состава смеси вазелиновое масло – толуол активационных параметров: а – вязкости среды; б – протонного переноса; в – протонного обмена

Из графической зависимости на рисунке 3 видно, что скорость межмолекулярного обратимого протонного переноса от I к триэтиламину в вязкой среде смесей вазелинового масла с толуолом лимитируется трансляционной диффузией в них, тогда как скорость МПО между семихинонным спиновым зондом и диэтиламином не контролируется динамическими свойствами реакционной среды. Рисунок 4 иллюстрирует тот факт, что добавки жирных алканов вазелинового масла в толуол способствуют резкому увеличению энергии активации быстрой реакции протонного переноса от I к триэтиламину и весьма специфически сказываются на аналогичном параметре быстрого МПО между парамагнитной ОН-кислотой и диамагнитной NH-кислотой, какой является диэтиламин. Энергетические эффекты, представленные на рисунке 4, вполне объясняются тем, что молекулы жирных алканов вазелинового масла могут оказывать сольватирующее влияние как на исходные, так и на конечные продукты быстрой реакции МПП, в частности связывая их по этильным группам триэтиламина и третбутильным заместителям оксифеноксила. Влияние же на активационные параметры МПО между I и диэтиламином осуществляется в меньшей степени, так как эта синхронная реакция происходит внутрикомплексно, в бимолекулярных четырехцентровых КВС циклического строения, в то время как для протекания МПП между I и триэтиламином достаточно образования КВС - интермедиатов линейного строения (см. схемы 1 и 2).

В таблице 1 представлены кинетические параметры реакции межмолекулярного протонного обмена между семихинонным спиновым зондом I и некоторыми NH-кислотами, представленными первичными и вторичными аминами с алифатическими заместителями различной длины.

Приведенные в таблице 1 ЭПР-спектроскопически полученные кинетические данные показывают, что исследованные нами первичные и вторичные амины, обладая примерно одинаковой термодинамической основностью, т.е. величинами  $pK_a$ , имеют близкие значения констант скоростей МПО. Вместе с тем, на примере реакции I с диэтиламином можно заметить, что природа растворителя может оказывать существенное влияние на скорость течения протолитической реакции. Так в среде вазелинового масла активационный барьер реакции протонного обмена возрастает на порядок по сравнению с таковой в толуольных средах. Можно также отметить, что длина алифатической цепи указанных NH-кислот не оказывает существенного влияния на кинетические параметры быстрой реакции МПО (2) в толуольной среде.

Таблица 1

Кинетические параметры протонного обмена I с аминами.

Растворитель - толуол

№	Амин	$k_{обм}(293K)$ , л/моль·с	$k_{обм}^0$ , л/моль·с	$E_a$ , кДж/моль	$pK_a$
1	Диэтиламин	$(3,1 \pm 0,7) \cdot 10^9$	$(1,7 \pm 0,7) \cdot 10^{10}$	$4,0 \pm 0,4$	11,09
2	Додециламин	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$3,1 \pm 0,2$	10,63
3	Тетрадециламин	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^{10}$	$6,7 \pm 0,8$	10,62
4	Диоктиламин	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$	$3,7 \pm 0,5$	11,01
5	Динониламин	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$	$6,3 \pm 0,3$	-
6	Дидодециламин	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(6,6 \pm 0,3) \cdot 10^9$	$3,0 \pm 0,5$	10,99
7	Диэтиламин*	$(1,3 \pm 0,9) \cdot 10^8$	$(2,9 \pm 0,6) \cdot 10^{14}$	$35,5 \pm 2,0$	11,09

\* Растворитель – вазелиновое масло

Таблица 2

Кинетические параметры быстрого МПО I с жирными кислотами.

Растворитель – толуол

№	Кислота	$k_{обм}(293K)$ , л/моль·с	$k_{обм}^0$ , л/моль·с	$E_a$ , кДж/моль	$pK_a$
1	Муравьиная	$(4,5 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(8,2 \pm 0,3) \cdot 10^8$	$7,1 \pm 0,3$	3,75
2	Уксусная	$(5,1 \pm 0,7) \cdot 10^7$	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^9$	$13,4 \pm 2,1$	3,75
3	Масляная	$(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^9$	$9,2 \pm 1,0$	4,82
4	Валерьяновая	$(6,2 \pm 0,5) \cdot 10^7$	$(3,3 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$14,2 \pm 1,5$	4,82
5	Капроновая	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$8,7 \pm 0,5$	4,88
6	Каприловая	$(7,1 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(8,4 \pm 0,4) \cdot 10^9$	$11,6 \pm 0,5$	4,89
7	Тридекановая	$(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{10}$	$14,4 \pm 0,8$	—
8	Пальмитиновая	$(6,7 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(3,7 \pm 0,5) \cdot 10^9$	$9,8 \pm 0,7$	—
9	Стеариновая	$(5,9 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(5,3 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$11,0 \pm 0,7$	—

В таблице 2 представлены аналогичные кинетические параметры быстрого МПО спинового зонда I, но уже с другими OH-кислотами в толуольной среде. Данные этой таблицы также подтверждают, что длина алифатической цепи жирных карбоновых кислот не оказывает существенного влияния на скорость быстрого МПО кислотно-основной реакции толуольной смеси двух OH-протонодоноров. На основании представленных в таблицах 1 и 2 кинетических данных можно предположить, что в толуольных растворах соответствующих смесей I с OH- и NH-кислотами отсутствуют процессы самоассоциации ЦКВС – центрального интермедиата реакции МПО, которые оказывали существенное влияние на его строение, приводящее к искажению его геометрии и замедлению протекания всего процесса согласованного внутрикомплексного быстрого протонного

обмена, как это имеет место в среде чистого вазелинового масла (см. табл.1). Следует также добавить, что быстрая реакция МПО представляет собой синхронизированную кислотно-основную реакцию, в которой два быстрых процесса протонного переноса идут согласованно в двух противоположных направлениях внутри вышеуказанного межмолекулярного интермедиата. Нужно отметить, что замена относительно индифферентного растворителя толуола на более агрессивные среды, склонные к сильной специфической сольватации, могут привести к разрушению ЦКВС и вызвать тем самым либо существенное замедление быстрой реакции МПО или к полному препятствованию ее протекания.

### Литература

1. Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Applications. J.Wiley, 2007

2. Методы исследования быстрых реакций. Под. ред. Г. Хеммиса. – М.: Мир. – 1977

### ТҮТҚЫР ОРТАДАҒЫ ПРОТОН КӨШІРУ ЖӘНЕ АЙЫРБАСТАУДЫҢ ДИНАМИКАЛЫҚ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯСЫ

А.С. Мәсәлімов, С.Н. Никольский, И.А. Пустолайкина, А.А. Тур

*Әртүрлі органикалық қышқылдар мен негіздер ерітінділеріндегі молекула аралық тез протон алмасу реакцияларының жылдамдығы динамикалық ЭПР-спектроскопия әдісімен зерттелінді.*

### DYNAMIC EPR-SPECTROSCOPY OF THE PROTON TRANSFER AND EXCHANGE IN VISCOUS MEDIUM

A.S. Masalimov, S.N. Nikolski, I.A. Pustolaikina, A.A. Tur

*The rates of the fast intermolecular proton exchange reactions in solutions of several organic acids and bases were by dynamic EPR spectroscopy investigated.*

УДК 547.314.332.315.2

### СТЕРЕОКОНТРОЛИРУЕМОЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЕ-ЦИКЛИЗАЦИЯ (+) – ХАНФИЛЛИНА

Н. Мерхатулы, Л.Т. Балмагамбетова, С.Б. Абеуова, А.Т. Омарова,  
Л.Н. Токтарова, С.М. Адекенов

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,  
г. Караганда, Казахстан, e-mail: Merhatuly@ya.ru

*Изучены реакции стереоконтролируемой 1,5-циклизации E,E-гермакранолида (+) –ханфиллина. В результате были синтезированы цис-гваянолиды. Рассмотрен механизм 1,5-карбоциклизации и предложена схема биогенетической взаимосвязи гваянолидов в *Achillea nobilis* L.*

Одним из направлений химии природных гермакрановых сесквитерпеноидов является исследование биомиметических трансформаций, основу которого согласно теории Ружичка /1,2/ составляет изучение внутримолекулярной карбоциклизации. В связи с этим, несомненный интерес представляет изучение реакции циклизации хирального E,E-гермакранолида (+) –ханфиллина (1) с широким кругом циклизующих реагентов.

Ранее нами было показано, что в условиях электрофильной циклизации ханфиллина (1) реакция протекает исключительно через  $\Delta^{1,10}$ -двойную связь, с образованием только *транс*-эвдесманолоидов /3, 4/. Поэтому изучение циклизации путем активирования второй  $\Delta^{4,5}$ -двойной связи молекулы ханфиллина (1) представляло для нас определенный научный интерес, прежде всего тем, что в этих условиях могли образовываться другие скелетные типы сесквитерпеноидов. Стало очевидным, что для этого необходимо в молекуле ханфиллина, а именно на углеродах C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, индуцировать аллильный катион путем отщепления гидроксильной группы при C<sub>3</sub>.

В связи с этим, нами были исследованы реакции ханфиллина (1) с дегидратирующими реагентами. В качестве дегидратирующих агентов были использованы селективные и широко применяемые в химии природных соединений - *n*-толуолсульфохлорид (TsCl) и метилсульфохлорид