

4. Хилько С.Л., **Титов Е.В.** // Химия и технология топлив и масел, 2008. — № 1. — С. 52–56.
5. Бабак В.Г., Анчиполовский М.А., Вихорева Г.А. и др. // Коллоид. журн., 1996. — Т. 58. — № 2. — С. 155–162.
6. Ринодо М., Кильдеева Н.Р., Бабак В.Г. // Рос. хим. журн., 2008. — Т. 52 — № 1. — С. 84–90.
7. Fainerman V.B., Miller R., Aksenenko E.V. // Advances in Colloid and Interface Science, 2002. — V. 96. — P. 339–343.
8. Miller R., Fainerman V.B., Aksenenko E.V. // Colloids and Surfaces, 2004. — V. 242 A. — P. 123–126.
9. Vysotsky Yu.B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B., et al // J. Phys. Chem. B, 2002. — V. 106. — N 1. — P. 121–131.
10. Файнерман В.Б. // Успехи химии, 1985. — Т. 54. — № 10. — С. 1613–1631.
11. Stewart J.J.P. // J. Comp. Chem., 1989. — N 10. — P. 209–216.
12. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука, 1982. — 312 с.
13. Grabowski S.J. // J. Phys. Org. Chem., 2004. — V. 17. — P. 18–31.

© Хилько С.Л., Макарова Р.А., Рыбаченко В.И., Ковтун А.И., 2009

Поступила в редакцию 24.12.2008 г.

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127:541.124

Дмитрук А.Ф., Заречная О.М., Помещенко А.И., Ефимова И.В. (ДонНУЭТ, ИнФОУ НАНУ)

О ПРИРОДЕ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ В РЕАКЦИИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ CO_2 18-КРАУН-6 С АЛКИЛБРОМИДАМИ

*Установлены активационные параметры для реакции супероксид-аниона (O_2^-) с алкилбромидами. Проведено *ab initio* исследование переходного состояния для данной реакции.*

Ключевые слова: супероксид-анион, энергия активации, переходное состояние.

подавляющее большинство окислительных процессов в живых тканях проходят с участием супероксид-аниона (O_2^-) — активной формы кислорода [1]. Стремительно растущий интерес к таким реакциям обусловлен также и тем, что супероксидный анион-радикал присутствует практически во всех клеточных структурах, участвуя в важнейших биохимических процессах [2]. Несмотря на широкое экспериментальное изучение, вопрос о механизме реакций с участием различных субстратов и O_2^- остается дискуссионным, поскольку такие процессы отличаются большой сложностью и протекают через ряд элементарных стадий [3, 4]. Важное биологическое значение имеют реакции O_2^- с углеводородами, в частности, алкилгалогенидами [5] как один из возможных путей, приводящих к образованию высокорекреационных и крайне токсичных интермедиатов [6].

Нами исследован процесс взаимодействия супероксид-аниона, получаемого с помощью комплексообразования CO_2 с 18-краун-6 [7], с алкилбромидами RBr и BuBr в среде диметилсульфоксида кондуктометрическим методом. Очистку исходных реагентов проводили по методикам, описанным в [8]. Равновесные растворы, содержащие O_2^- , для кинетики готовили согласно [5]. Такие растворы

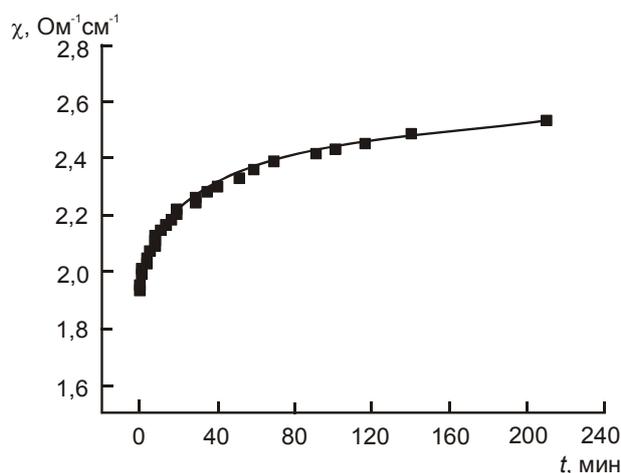


Рис. 1. Типичная кинетическая кривая взаимодействия $\text{KO}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ в ДМСО с BuBr при 40°C

сохраняют свойства на протяжении недели [9]. Наличие O_2^- было подтверждено также качественной реакцией с использованием тетразолиевого синего [10]. Реакцию проводили в ячейке для измерения электропроводности (рабочий объем 5 мл). Точка отсчета времени начала реакции — момент добавления PrBr. Кроме того, в каждом конкретном случае измерялась электрическая проводимость исходного стационарного раствора до прибавления PrBr. На рисунке 1 приведена типичная кинетическая кривая изменения электропроводности раствора при реакции супероксид-

аниона с алкилгалогенидами.

В работе [5] нами установлен факт повышенной субстратной селективности (в случае близких или сопоставимых начальных концентраций и условий) или наблюдаются неожиданно высокие значения k для BuBr по сравнению с PrBr (параметры найдены из уравнения, предложенного для описания процесса (1) и приведены в табл.1). Данный факт объяснен с привлечением механизма E2. Учитывая это, можно было ожидать существенное влияние природы растворителя [11]. Нами был проведен дополнительный эксперимент с использованием в качестве растворителя ДМСО. Данные по определению электропроводности в сопоставимых условиях приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кондуктометрические параметры реакции взаимодействия RBr и $\text{KO}_2 \cdot 18\text{-Краун-6}$ в ДМСО

№	RBr	t, °C	$C_0 \cdot 10^2$	$C_0 \cdot 10^3$	$C_0 \cdot 10^3$	b	c	a	k	r
			(RBr)	(KO_2)	(краун)					
			моль/ л	моль/ л	моль/ л	$10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$				
1	PrBr	22	22	6,10	7,32			0,02	0,093	0,998
2	PrBr	28,5	26,83	6,94	7,50	1,384	0,287	0,068	0,255	0,999
3	PrBr	31,5	26,83	6,94	7,50	1,505	0,268	0,114	0,425	0,998
4	PrBr	35,5	26,83	6,94	7,50	1,703	0,311	0,149	0,557	0,999
5	BuBr	25	22	8,00	7,57	2,891	1,150	0,056	0,261	0,999
6	BuBr	30,6	26,83	7,17	7,78	1,593	0,161	0,129	0,483	0,995
7	BuBr	35,2	26,83	7,17	7,78	1,823	0,181	0,201	0,747	0,995
8	BuBr	39,8	26,83	7,17	7,78	2,481	0,433	0,292	1,087	0,991

Как видно из полученных данных влияние растворителя не является существенным.

Для объяснения установленного факта в рамках теории переходного состояния реакции была предпринята попытка экспериментально и теоретически оценить активационные параметры реакции. Данные экспериментально определенной величины энергии активации с использованием уравнения статьи [5] приведены в таблице 2 для двух гомологов ряда.

Полученные данные хорошо спрямляются в полулогарифмических координатах (рис. 2, 3).

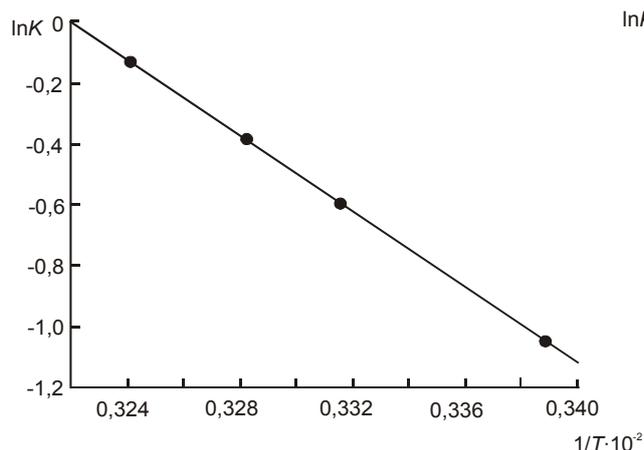


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы реакции взаимодействия PrBr с $\text{CO}_2 \cdot 18\text{-Краун-6}$ в среде ДМСО

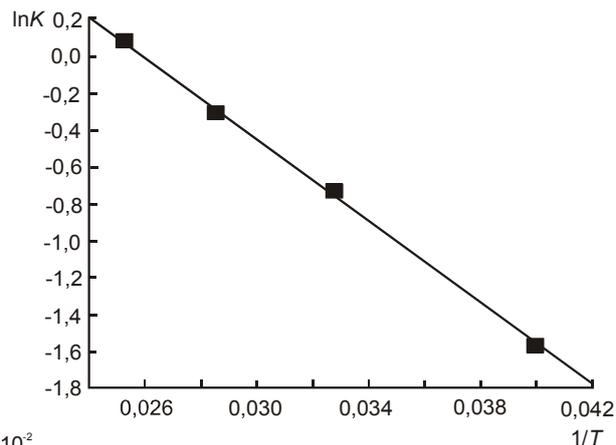


Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы реакции взаимодействия BuBr с $\text{CO}_2 \cdot 18\text{-Краун-6}$ в среде ДМСО

Таким образом, мы видим, что энергия активации процесса взаимодействия PrBr с $\text{CO}_2 \cdot 18\text{-Краун-6}$ в среде ДМСО существенно превышает энергию активации процесса взаимодействия BuBr с $\text{CO}_2 \cdot 18\text{-Краун-6}$.

Таблица 2. Активационные параметры процесса взаимодействия RBr и $\text{CO}_2 \cdot 18\text{-Краун-6}$ в ДМСО

	T, K	$1/T \cdot 10^{-2}$	a	K	lnK	Ea, ккал
PrBr						
1	295,15	0,339	0,020	0,091	-1,041	12,348
2	301,65	0,332	0,068	0,255	-0,594	
3	304,65	0,328	0,114	0,425	-0,372	
4	308,65	0,324	0,149	0,557	-0,124	
BuBr						
1	298,15	0,040	0,056	0,210	-1,560	0,218
2	303,75	0,033	0,129	0,483	-0,728	
3	308,35	0,028	0,201	0,747	-0,291	
4	312,95	0,025	0,292	1,087	0,084	

В литературе для реакций O_2^- с алкилгалогенидами (RX) предлагаются различные механизмы — $\text{S}_{\text{N}}2$ (1) и E2 (2). В настоящей работе представлены результаты неэмпирических исследований фрагментов поверхностей потенциальной энергии для упомянутых типов реакций:



здесь R = CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 .

Ab initio — расчеты проводились с использованием программы GAMESS. Молекулярные структуры оптимизированы в базисе MP2//DH с включением s-диффузных и 1p-, 1f- и 1d- поляризационных функций. Идентификация стационарных точек, соответствующих переходным состояниям (ПС) подтверждалась наличием одного отрицательного значения в матрице вторых производных и дополнительно — путем IRC-спусков к продуктам (рис. 4).

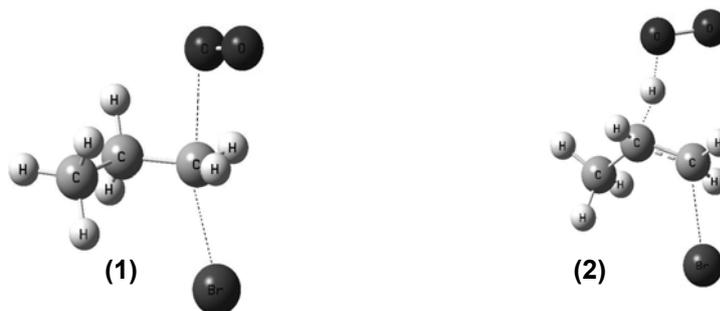


Рис. 4. Структура ПС реакций (1) и (2) в случае субстрата C_3H_7Br

В таблице 3 представлены значения энергетических барьеров реакций (1) и (2) ($\Delta E^{\ddagger}_{tot}$) и мнимых частот (ν^{\ddagger}) для соответствующих ПС.

Таблица 3. Активационные параметры реакций (1, 2)

R	$\Delta E^{\ddagger}_{tot}$, ккал/моль		ν^{\ddagger} , cm^{-1}	
	Реакция 1 S_N2	Реакция 2 E2	Реакция 1	Реакция 2
CH_3	2,1	-	538	-
C_2H_5	4,8	13,6	478	1639
C_3H_7	1,76	0,4	436	1550
C_4H_9	3,9	18,2	460	1765

Результаты расчетов подтверждают наличие повышенной субстратной селективности O_2^- по отношению к ряду гомологов RBr , которая может приводить к зависимости от субстрата механизма для реакций с участием супероксид-аниона.

Литература

- Афанасьев И.Б. Анион-радикал кислорода в химических и биохимических процессах // Успехи химии, 1986. — Т. 48. — No 6. — С. 977–1014.
- Афанасьев И.Б., Куприянова Н.С., Грабовецкий В.В. // Ж.общей химии, 1986. — Т. 56. — Вып. 6. — С. 1326.
- Kanofsky J.R. // Free.Res. Comms., 1991. —V. 12–13. — P. 87–92.
- Philippe Napiot, and Corinne Lagrost // Chem.Rev., 2008. — V. 108(7). — P. 2238–2264.
- Опейда И.А., Ефимова И.В., Качурин И.О. // Теорет. и эксперим.хим., 1997. — Т. 33. — N. 4. — С. 229–233.
- Matsumoto, Sugimoto H., Sawyer D.T. // Chem. Res. Toxicol., 1988. — V. 1. — N. 1. — P. 19–21.
- Ефимова И.В., Опейда И.А. // ЖОХ, 2000. — Т. 70. — Вып. 2. — С. 286.
- Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai. Purification Of Laboratory Chemicals 5E. Elsevier Science, 2003. — 536 p.
- Ефимова И. В., Помещенко А. И., Опейда И. А. // Ж.общей химии, 2004. — Т. 74. — Вып. 7. — С. 1100–1104.
- Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. — М.: Мир, 1986. — 363 с.
- Inas M. AlNashef, Matthew L. Leonard, Michael A. Matthews, John W. Weidner // Ind. Eng. Chem. Res., 2002. — V. 41. — P. 4475–4478.

© Дмитрук А.Ф., Заречная О.М, Помещенко А.И., Ефимова И.В., 2009

Поступила в редакцию 25.12.2008 г.