

УДК 541.515

Протолитические реакции 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила с азотистыми основаниями

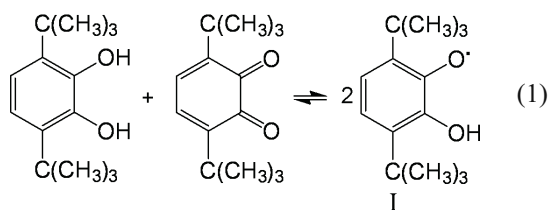
А. С. Масалимов, А. А. Тур, С. Н. Никольский

Карагандинский государственный университет имени Е. А. Букетова
ул. Университетская, 28, Караганда 100028, Республика Казахстан. E-mail: masalimov-as@mail.ru

Стабильные феноксильные радикалы использованы в качестве спиновых зондов для ЭПР-спектроскопического определения величин кинетической основности аминов, азотистых гетероциклов, алкалоидов, а также удельных скоростей реакций быстрого межмолекулярного протонного обмена с различными NH-кислотами в неводных средах. Приведен анализ влияния сольватационных свойств среды на параметры спектров ЭПР компонентов кислотно-основных реакций, учет которых необходим при спектральных кинетических исследованиях.

Ключевые слова: феноксильный радикал, протолитические реакции, азотистые основания, спектры ЭПР, константа СТВ, константа скорости протонного переноса, константа скорости протонного обмена, ионные пары.

Стабильный феноксильный радикал 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил (I), образующийся при смешивании растворов соответствующих пространственно затрудненных пирокатехина и *орто*-хинона:

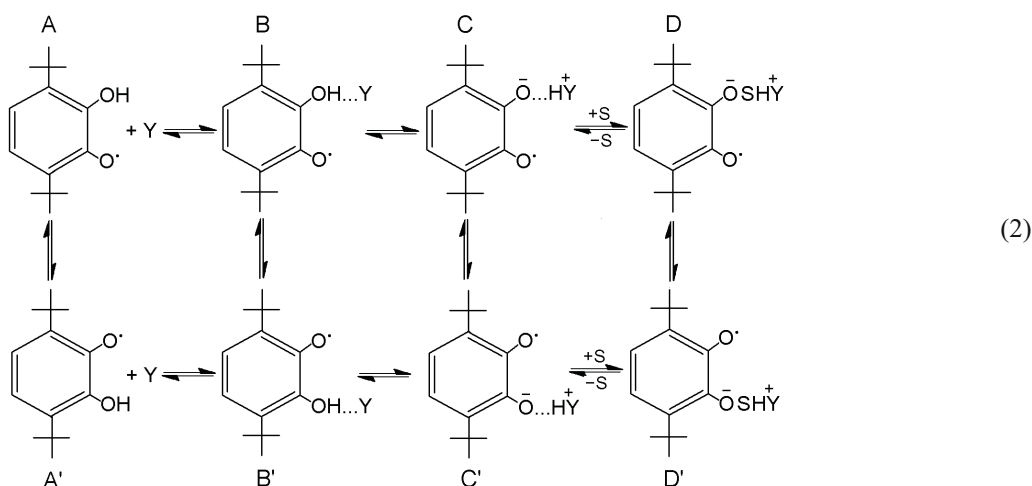


может быть использован в качестве кислого спинового зонда для ЭПР-спектроскопической оценки кинетической основности органических протоноакцепторов различного строения: алифатических и ароматических аминов, азотистых гетероциклов, природных оснований алкалоидов и др. [1, 2]. Высокая чувствительность константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с протоном гидроксильной группы I к кислотно-основным свойствам среды позволяет также из динамических спектров ЭПР данного оксифеноксильного радикала определить удельные скорости реакций его быстрого протонного обмена с различными органическими OH- и NH-кислотами в неводных растворах [2]. Характерной особенностью радикала I, а также замещенных *о*-оксифеноксилов 4,6-ди-*трет*-бутил-3-

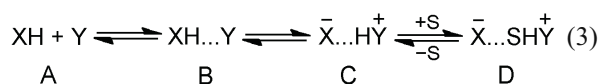
хлор-2-оксифеноксила (II) и 4-трифенилметил-6-*трет*-бутил-3-хлор-2-оксифеноксила (III) является наличие в них быстрой внутримолекулярной и гомолитической миграции атома водорода внутри пятичленного хелатного мостика HOCCO' [2, 3]. Вырожденная и невырожденная таутомерия или водородотропия в этих радикалах определяет, в свою очередь, двойственную протолитическую реакционную способность указанных парамагнитных OH-кислот.

С учетом наносекундной вырожденной внутримолекулярной водородотропии ($A \rightleftharpoons A'$) в стабильном радикале 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксиле (I) схему быстрого и обратимого протонирования им органических оснований Y в различных средах S по двум независимым каналам $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons D$ и $A' \rightleftharpoons B' \rightleftharpoons C' \rightleftharpoons D'$ можно представить в виде схемы (2) [2].

Представленная схема двухканальной протолитической реакции замещенного оксифеноксила I иллюстрирует такие таутомерные превращения в реакционной системе, как водородотропия в исходных ($A \rightleftharpoons A'$) и катионотропия в конечных ($C \rightleftharpoons C'$ и $D \rightleftharpoons D'$) продуктах реакции, а также таутомерные переходы в интермедиатах данной кислотно-основной реакции — межмолекулярных комплексах за счет водородных связей (KBC) ($B \rightleftharpoons B'$), которые могут специфически проявляться в спектрах ЭПР исследуемых парамагнитных систем [2, 3].



С учетом абсолютной эквивалентности обоих каналов протолиза рассматриваемого оксифеноксильного радикала I схему (2) можно переписать в более удобной форме:



Здесь под XN обозначена парамагнитная OH-кислота или стабильный оксифеноксильный радикал I, выполняющий роль спинового зонда.

Известно, что контактные ионные пары органических анион-радикалов с различными противоионами, например 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинона (I') с

аммониевыми катионами С (см. схему (3)), могут подвергаться сольватации, сопровождающейся иногда их разрыхлением и диссоциацией под действием молекул среды S [4]. При этом нами ЭПР-спектроскопически установлено, что если процессы образования молекулярных КВС A ⇌ B между радикалом I и связывающими его гидроксильную группу протон-акцепторными молекулами, например тетрагидрофураном или трибутилфосфатом, влияют только на скорость водородотропии B ⇌ B' (см. схему (2)), но не меняют положения в магнитном поле сигнала ЭПР замещенного оксифеноксила, то жидкофазные C ⇌ D процессы в ионных КВС сопровождаются изменениями *g*-фактора семихинонного анион-радикала I'. Учет

Таблица 1

Кинетические и термодинамические параметры реакции протонного переноса от I к различным основаниям

Основание	$K_p(293 \text{ K}),$ л/моль	$-\Delta H \pm 3,0,$ кДж/моль	$k_1(293 \text{ K}),$ л/моль·с	$E_1 \pm 6,0,$ кДж/моль	$k_{-1}(293 \text{ K}), \text{c}^{-1}$	$E_{-1} \pm 3,0,$ кДж/моль
Триэтиламин	9,7	37,7	$7,7 \cdot 10^8$	10,5	$8,7 \cdot 10^7$	48,2
Трибутил	2,2	36,0	$1,7 \cdot 10^8$	13,0	$7,6 \cdot 10^7$	49,3
Диметил- <i>трет</i> -бутиламин	7,8	38,0	$5,7 \cdot 10^8$	5,4	$7,3 \cdot 10^7$	43,9
Диметилаллиламин	1,2	30,1	$4,8 \cdot 10^8$	2,9	$3,8 \cdot 10^8$	33,0
Псевдоэфедрин	11,3	8,2	$1,8 \cdot 10^9$	28,0	$1,5 \cdot 10^8$	36,2
4-Метилпиридин	$1,3 \cdot 10^{-2}$	54,3	$2,4 \cdot 10^8$	2,1	$1,9 \cdot 10^6$	56,4
Тебаин	1,8	25,3	$5,4 \cdot 10^8$	16,8	$3,0 \cdot 10^8$	42,2
Триэтиламин*	6,6	28,0	$3,6 \cdot 10^8$	18,4	$5,5 \cdot 10^7$	46,0
Атропин*	9,6	33,0	$7,5 \cdot 10^8$	2,5	$3,7 \cdot 10^7$	85,5
Хинин*	26,3	26,7	$1,7 \cdot 10^8$	32,2	$6,3 \cdot 10^6$	58,9

* Экспериментальные данные получены в среде тетрагидрофурана.

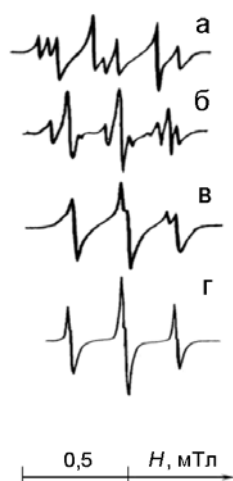


Рис 1. Суперпозиция спектров ЭПР: *а, б* — радикала I и ионных пар I' с тебаиниевым противоионом при 253 К в толуоле и при 263 К в тетрагидрофуране соответственно; *в* — контактных и рыхлых ионных пар I' с триэтил-аммониевым катионом при 263 К в трибутилфосфате; *г* — контактной и рыхлой ионных пар I' в среде триэтиламина.

указанных факторов является важным при определении кинетических основностей третичных аминов (Y) методом динамической ЭПР-спектроскопии с использованием для этих целей стабильного оксифеноксила I в качестве кислого спинового зонда [7].

Расчеты констант скоростей прямой $A \rightleftharpoons C$ (k_1) и обратной $C \rightleftharpoons A$ (k_{-1}) реакций обратимого протонирования, например третичных аминов радикалом I, проводились по формулам, основанным на модифицированных уравнениях Блоха, связывающих их с величинами уширения линий сверхтонкой структуры (СТС) спектра ЭПР I ($\Delta(1/T_2)$), происходящих в результате быстропотекающего кислотно-основного взаимодействия в исследуемых парамагнитных жидкофазных системах [5]:

$$\Delta \frac{1}{T_2} = \frac{\gamma_e \alpha (1 - \alpha) (\Delta a)^2}{k_1 [Y] + k_{-1}}, \quad (4)$$

где γ_e — гиромагнитное отношение для электрона; α , $(1 - \alpha)$ — мольные доли парамагнитных частиц I и I'; Δa — расстояние между линиями СТС спектров ЭПР I и I', подвергающихся уширению при протолитической реакции $A \rightleftharpoons C$, в единицах магнитного поля.

Симуляция динамических спектров ЭПР в жидкофазной протолитической системе с быстрой реакцией $A \rightleftharpoons C$ может быть произведена с помощью программы, предложенной в работе [6] для четырехпрыжковой модели, адаптированной для современных версий PGI Visual Fortran. В табл. 1 пред-

ставлены некоторые ранее полученные нами физико-химические характеристики обратимой реакции протонирования кислым спиновым зондом I различных третичных аминов в средах толуола и тетрагидрофурана [7, 8].

В настоящей работе основное внимание уделено анализу спектров ЭПР продуктов протолитического оксифеноксильного радикала I, образующихся в неводных растворах различных органических оснований, которые были ранее нами изучены на предмет кинетики их быстрых реакций протонного переноса и обмена с рассматриваемой парамагнитной H-кислотой I.

Зависимость величин магнитно-резонансных параметров спектров ЭПР, таких как константа СТВ и g-фактор, радикалов I и I' от сольватационных свойств среды влияет на значение параметра Δa в расчетной формуле (4) и характер уширения линий СТС спектров ЭПР парамагнитных участников быстрой бимолекулярной протолитической реакции. Проведенные нами ЭПР-спектроскопические исследования показали, что образование молекулярного КВС семихинонного радикала I с различными протон-акцепторами (даже с таким сильным, как гексаметапол) не приводит к заметным изменениям СТС и g-фактора спектра ЭПР I, составляющего в толуольном растворе $g_1 = 2,00435$, хотя гексаметилфосфотриамид и образует прочные комплексы с оксирадикалом и существенно тормозит водородотропию $B \rightleftharpoons B'$ в них по сравнению со скоростью внутримолекулярной таутомерии в $A \rightleftharpoons A'$ в среде более индифферентных растворителей гексана или того же толуола (см. схему (1)) [7]. Однако магнитный момент анион-радикала I' в солевых конечных продуктах протолитической реакции (1) заметно уменьшается при разрыхлении контактной ионной пары сольватирующими молекулами жидкой среды S по каналу $C \rightleftharpoons D$. На рис. 1 представлены разновидности наложения спектров ЭПР радикалов I и I' в зависимости от природы аммониевого катиона и сольватационных свойств реакционной среды.

Спектр ЭПР семихинонного радикала I представляет собой триплет дублетов с константами СТВ неспаренного электрона с двумя магнитно-эквивалентными протонами бензольного кольца и с протоном гидроксильной группы, равными $a_H = 0,392$ мТл и $a_H^{OH} = 0,162$ мТл соответственно [7].

Семихинонный анион-радикал I' имеет спектр ЭПР в виде триплета с константой СТВ неспаренного электрона с двумя магнитно-эквивалентными кольцевыми протонами, равной $a_H = 0,335$ мТл. Отрыв кислого гидроксильного протона I, например третичным амином, приводит к исчезновению a_H^{OH} в ионной паре I' с протонированным основанием.

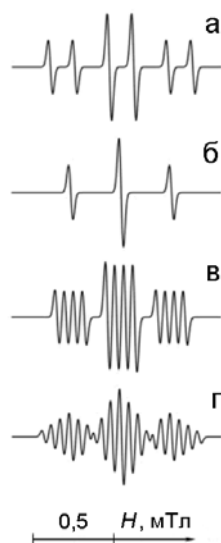


Рис. 2. Спектры ЭПР радикала I и его производных при $T = 293$ К в среде толуола: а — оксифеноксил I; б — анион-радикал 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинона (I'); в — контактная ионная пара I' с катионом лития; г — димер контактной ионной пары I' с катионом лития.

Если значение g -фактора для I' в контактной ионной паре с аммониевым катионом протонированного алкалоида тебаина в толуольной среде равно $g_1' = 2,00450$, то это проявляется в виде наложения правой компоненты триплета спектра ЭПР I' и низкополевой компоненты дублетного гидроксильного расщепления аналогичного триплета спектра ЭПР семихинонного радикала I, как это представлено на рис. 1, а.

Такое расположение линий СТС радикалов I и I' позволяет принимать величину Δa в расчетной формуле (4) равной $\Delta a = a_{\text{H}}^{\text{OH}} = 0,162$ мТл при определении кинетических основностей многих протон-акцепторов с третичным атомом азота в среде относительно индифферентных растворителей, таких как толуол или гексан.

Контактная ионная пара I' с тебаиниевым катионом подвергается разрыхлению уже в среде тетрагидрофурана, и рис. 1, б иллюстрирует суперпозицию спектров ЭПР компонентов медленной ($\nu \leq \gamma_e \Delta a$) протолитической реакции $A \rightleftharpoons D$ (схема (2)) [5]. Из этого рисунка видно, что спектр ЭПР соответствующей рыхлой ионной пары сместился в сильное магнитное поле на 0,080 мТл относительно такового для контактной ионной пары (рис. 1, а). Аналогичное разрушение более прочной тесной ионной пары I' с триэтиламмониевым катионом можно наблюдать в среде более сильно сольватирующего по сравнению с тетрагидрофураном трибутилфосфата. Рис. 1, в демон-

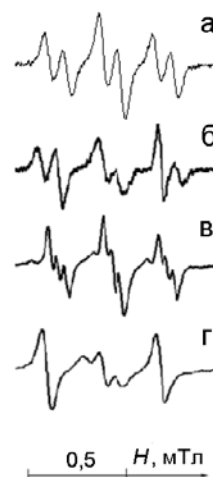


Рис. 3. Спектры ЭПР толуольной смеси I — анабазин при температурах 310 (а), 255 (б), 238 (в) и 183 К (г); $[Y] = 0,04$ моль/л.

стрирует суперпозицию спектров ЭПР двух ионных пар, соответствующих медленной реакции $C \rightleftharpoons D$ (см. схему (3)). Интересно отметить, что в среде чистого триэтиламина также имеется разрыхление соответствующей ионной пары I' с триэтиламмониевым катионом, но спектр ЭПР такого продукта смещается в сторону более слабого магнитного поля (см. рис. 1, г). Небольшое возрастание величины g -фактора такой сольватированной этим основанием ионной пары, по-видимому, связано с определенным вкладом неподеленной электронной пары атома азота триэтиламина в общий магнитный момент анион-радикала 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинона.

Особенностью ионных пар 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинона с различными катионами, в том числе и металлическими, является склонность к агрегированию при стоянии их неводных растворов. В частности, показано, что в толуольных растворах некоторых контактных ионных пар I' с аммониевыми катионами при низких температурах регистрируются спектры ЭПР межмолекулярных радикальных пар с соответствующим диполь-дипольным взаимодействием неспаренных электронов [9].

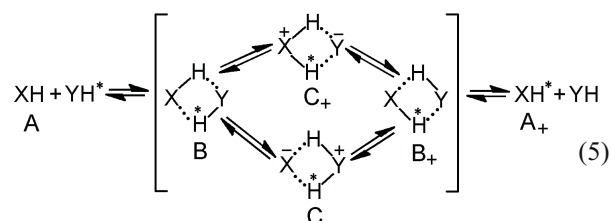
ЭПР-спектроскопические процессы агрегирования ионных пар I' легче проследить в солевых продуктах с менее объемными катионами щелочных металлов, чем с громоздкими протонированными молекулами алкалоидов, таких как тебаин и др. Одноатомные металлические основания литий, натрий и калий, имеющие более низкие величины потенциалов ионизации, чем многоатомные органические протон-акцепторы, образуют ионные пары как в реакциях с I, так и с соответствующим этому

семихинонному радикалу 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хиноном [10].

Спектр ЭПР I представляет собой триплет дублетов с вышеуказанными константами СТВ неспаренного электрона с магнитными ядрами радикала (см. рис. 2, *а*). Процесс восстановления I или родственного ему *орто*-хинона одноатомным основанием щелочного металла (М) приводит к образованию ионной пары семихинонного анион-радикала I' с соответствующим катионом С, спектр ЭПР которого (рис. 2, *б*) является уже триплетом с константой СТВ неспаренного электрона только с двумя магнитно-эквивалентными кольцевыми протонами, равной $a_H = 0,335$ мТл. В среде толуола в спектре ЭПР контактной ионной пары I' с катионами щелочных металлов могут регистрироваться СТС от последних в виде квартета с константой СТВ $a_M = 0,060$ мТл (см. рис. 2, *в*) [4]. При стоянии в толуольных растворах этих ионных пар происходит агрегирование их в димеры, в спектрах ЭПР которых появляются расщепления уже от двух магнитно-эквивалентных катионов щелочных металлов в виде соответствующего септета с $a_M = 0,050$ мТл (см. рис. 2, *з*). Кольцевые протоны анион-радикала I' в мономерной и димерной формах ионных пар, как это видно из спектров ЭПР (рис. 2), также сохраняют при этом свою магнитную эквивалентность, что свидетельствует о наличии быстрой катионотропии типа $C \rightleftharpoons C'$ в этих частицах (см. схему (1)).

На рис. 3, *а* представлены динамические спектры ЭПР реакционной пары семихинонный радикал I и алкалоид анабазин, полученные в среде относительно индифферентного толуола. Поскольку алкалоид анабазин содержит два азотных (третичный и вторичный) основных центра, а более основной

пиперидинильный заместитель обладает NH-кислотностью, то спектр ЭПР (рис. 3, *а*) иллюстрирует динамику реакции быстрого межмолекулярного протонного обмена $A \rightleftharpoons A_+$ между семихинонным радикалом I и данной молекулой, общую схему которой можно отразить следующим образом [8]:



где «*» обозначает кислый протон с другой ориентацией ядерного спина.

Скорость быстрой реакции межмолекулярного протонного обмена между парамагнитной OH-кислотой (I) и диамагнитной NH-кислотой анабазином v_{ex} из подобных спектров рассчитывается по известной формуле [5]:

$$v_{\text{ex}} = \frac{\gamma e \tilde{a}_H^{\text{OH}}}{2\sqrt{2}} \left[1 - \left(\frac{\tilde{a}_H^{\text{OH}}}{a_H^{\text{OH}}} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (6)$$

где \tilde{a}_H^{OH} — эффективная константа гидроксильного расщепления в спектре ЭПР I, обусловленная быстрой реакцией межмолекулярного протонного обмена в исследуемой системе, которая в отсутствие такой реакции равна $a_H^{\text{OH}} = 0,162$ мТл. В табл. 2 приведены некоторые кинетические характеристики быстрой реакции межмолекулярного протонного обмена между оксифеноксилем I и различными вторичными

Таблица 2

Кинетические параметры реакции протонного обмена I с некоторыми NH-кислотами (растворитель толуол)

Основание	$k_{\text{обм}}(293 \text{ K}), \text{ л/моль}\cdot\text{с}$	$k_{\text{обм}}^0, \text{ л/моль}\cdot\text{с}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$
Диэтиламин	$(3,1 \pm 0,7) \cdot 10^9$	$(1,7 \pm 0,6) \cdot 10^9$	$4,0 \pm 0,4$
Пиперидин	$(6,3 \pm 1,0) \cdot 10^8$	$(5,9 \pm 0,8) \cdot 10^9$	$5,5 \pm 0,5$
Эфедрин	$(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(3,7 \pm 0,3) \cdot 10^9$	$2,3 \pm 0,5$
Анабазин	$(8,7 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(7,5 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$5,3 \pm 0,3$
α, β' -Дипиперидил	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{10}$	$4,9 \pm 0,4$
Этилендиамин	$(6,8 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(4,9 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$	$10,4 \pm 0,2$
2,3-Диаминобутан	$(6,1 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$	$9,8 \pm 0,8$
Гексаметилендиамин	$(7,2 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$	$8,7 \pm 0,9$

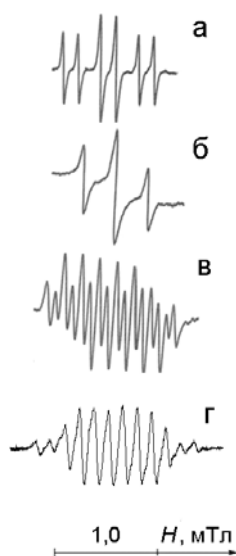


Рис. 4. Спектры ЭПР 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила (а), ионной пары 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинона с катионом протонированного ПЭИ (б), ионной пары I', хелатированной молекулами ПЭИ, (в) и ионной пары I', хелатированной молекулами ГМДА, (г) при комнатной температуре.

аминами, проявляющими NH-кислотность в среде толуола [7, 8].

Можно отметить, что если алкалоид эфедрин является типичной NH-кислотой, то его изомер псевдоэфедрин может проявлять и свойства третичного амина, так как кислый протон в нем связан внутримолекулярной водородной связью в молекуле данного протонакцептора (см. табл. 1).

Спектр ЭПР на рис. 3, б демонстрирует межмолекулярную динамику быстротекающего обратимого протонного переноса в системе I — анабазин, который идет по каналу $A \rightleftharpoons C$, при условии низкотемпературного разрушения циклических комплексов за счет двух водородных связей В и В₊, обеспечивающих течение быстрого протонного обмена в рассматриваемой протолитической кислотно-основной системе. Для протекания протонного переноса достаточно образования интермедиата в виде линейного комплекса с одной водородной связью, как это показано на схеме (2).

Рис. 3, в иллюстрирует спектр ЭПР контактной ионной пары анион-радикала I' с анабазиниевым катионом, в котором проявляется также СТС от сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром атома азота пиперидиниевого заместителя основания с константой СТВ, равной $a_N = 0,030$ мТл. Пиридиниевый заместитель анабазина обладает меньшей термодинамической основностью и не образует с данной парамагнитной кислотой I

аммониевого катиона [7]. Однако, как и в случае с алкалоидом тебаином, при низких температурах в толуольной смеси семихинонного радикала I с анабазинем наблюдается аналогичная суперпозиция спектров ЭПР двух типов ионных пар соответствующего аммониевого катиона с 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихиноном I' (см. рис. 3, г). Данный экспериментальный факт, по-видимому, объясняется высокой асимметрией протонированных основных центров в указанных алкалоидах. При этом в одной из ионных пар рассматриваемой реакционной системы существенно замедляется катионотропия $C \rightleftharpoons C'$ (см. схему (1)), и спектр ЭПР такой парамагнитной аммониевой соли представляет собой дублет дублетов с константами СТВ неспаренного электрона с *пара*- и *мета*-кольцевыми протонами I', равными $a_H = 0,37$ мТл и $a_H = 0,30$ мТл соответственно.

Строение второй контактной ионной пары, очевидно, не препятствует протеканию быстрой внутримолекулярной катионотропии, и спектр ЭПР такой структуры представляет собой триплет с константой СТВ неспаренного электрона с двумя магнитно-эквивалентными кольцевыми протонами, равной $a_H = 0,335$ мТл (см. рис. 3, г). Следует отметить, что среди исследованных нами разнообразных алкалоидов вышеописанные спектральные эффекты наблюдаются только в ионных парах I' с катионами протонированных тебаина и анабазина.

Диамины, такие как этилендиамин (ЭДА), гексаметилендиамин (ГМДА) и др., обладают характерной для первичных и вторичных аминов NH-кислотностью и вступают в реакцию быстрого межмолекулярного протонного обмена с оксифеноксидом I [8, 11]. Отмеченное относится и к полиэтиленмину (ПЭИ), который является уже полимерной NH-кислотой. При низких температурах в таких реакционных системах регистрируются спектры ЭПР соответствующих ионных пар, представляющие собой вышеописанные триплеты от двух магнитно-эквивалентных кольцевых протонов анион-радикала I' (см. рис. 4, б).

При стоянии в толуольных смесях I с ПЭИ и ГМДА наблюдается образование новых парамагнитных продуктов, спектры ЭПР которых представлены на рис. 4, в и г. Следует отметить, что этот эффект не наблюдается в толуольных растворах ЭДА и других алифатических диаминов. Компьютерная симуляция данных изотропных спектров ЭПР с помощью программы WINEPR фирмы «Bruker» позволяет предположить, что они соответствуют ионным парам анион-радикала 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-семихинона с противоионами протонированных молекул ГМДА и ПЭИ, хелатированных имеющимися в растворе в избытке молекулами соответствующих оснований.

СТС спектров ЭПР этих хелатов сформирована за счет СТВ неспаренного электрона с двумя кольцевыми протонами I' и двумя магнитными ядрами атомов азота протонированных молекул ГМДА и ПЭИ.

В частности, компьютерная симуляция хелатного комплекса ионной пары I' с гексаметилендиаммониевым катионом позволяет образование 12 линий радиоволнового поглощения в спектре ЭПР (рис. 4, з) отнести за счет СТВ неспаренного электрона парамагнитной частицы с двумя магнитно-эквивалентными кольцевыми протонами I' с константой СТВ $a_H = 0,335$ мТл и с двумя магнитно-эквивалентными ядрами атомов азота аммониевого катиона с константой СТВ $a_N = 0,100$ мТл. Аналогичное моделирование спектра ЭПР хелатного продукта, образующегося в реакционной смеси I — ПЭИ (рис. 4, в), удастся произвести при возможном наличии СТВ неспаренного электрона I' с двумя ядрами атомов азота катиона с константами СТВ, равными $a_{N1} = 0,080$ мТл и $a_{N2} = 0,140$ мТл, и сохранении магнитной эквивалентности кольцевых протонов I', при этом их СТВ с неспаренным электроном семихинонного анион-радикала описывается вышеуказанной константой.

Таким образом, пространственно затрудненный стабильный феноксильный радикал 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил (I), использованный нами в качестве парамагнитной H-кислоты или спинового зонда для ЭПР-спектроскопической оценки кинетической основности различных органических протоноакцепторов, определения удельных скоростей быстрых протолитических реакций OH- и NH-кислот в неводных средах, является также эффективным информативным средством при изучении процессов солеобразования в различных кислотно-основных

системах, протекающих в среде органических растворителей.

Литература

1. Походенко В. Д. Феноксильные радикалы. — К. : Наук. думка, 1969.
2. Масалимов А. С., Никольский С. Н., Мулдахметов З. М. // Хим. физика. — 1988. — 7, № 8. — С. 1087—1091.
3. Походенко В. Д., Дегтярев Л. С., Кошечко В. Г., Куц В. С. Проблемы химии свободных радикалов. — К. : Наук. думка, 1984.
4. Шарп Д. Г., Саймонс М. С. // Ионы и ионные пары в органических реакциях. — М. : Мир, 1975.
5. Weil J. A., Bolton J. R. Electron paramagnetic resonance, elementary theory and applications. — New York : John Wiley&Sons, 2007.
6. Чен К., Хирота Н. // Методы исследования быстрых реакций / Под ред. Г. Хеммиса. — М. : Мир, 1977.
7. Масалимов А. С., Мелбардис Л. Э., Мулдахметов З. М. // Изв. НАН РК. Сер. хим. — 1994. — № 6. — С. 19—24.
8. Никольский С. Н. ЭПР-спектроскопия кинетики протолитических реакций в растворах органических кислот и оснований : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Караганда, РК, 2010.
9. Масалимов А. С., Прокофьев А. И., Бубнов Н. Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1976. — № 1. — С. 193—196.
10. CRC handbook of chemistry and physics. — Boca Raton : Taylor and Francis, 2006. — P. 8—42.
11. Masalimov A. S., Tur A. A., Nikolskiy S. N. // Abstr. of the Int. conf. «Modern development of magnetic resonance», Kazan, Russia, Sept. 24—28, 2013. — P. 130—131.

Поступила в редакцию 25 октября 2015 г.

В окончательном варианте 21 декабря 2015 г.

Протолітичні реакції 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксилу з азотистими основами

А. С. Масалімов, А. А. Тур, С. Н. Нікольскій

Карагандинский государственный университет имени Е. А. Букетова
ул. Университетская, 28, Караганда 100028, Республика Казахстан. E-mail: masalimov-as@mail.ru

Стабільні феноксильні радикали використано як спинові зонди для ЕПР-спектроскопічного визначення величин кінетичної основності амінів, азотистих гетероциклів, алкалоїдів, а також питомих швидкостей реакцій швидкого міжмолекулярної протонного обміну з різними NH-кислотами в неводних середовищах. Наводиться аналіз впливу сольватаційних властивостей середовища на параметри спектрів ЕПР компонентів кислотно-основних реакцій, облік яких є необхідним при спектральних кінетичних дослідженнях.

Ключові слова: феноксильний радикал, протолітичні реакції, азотисті основи, спектри ЕПР, константа НТВ, константа швидкості протонного переносу, константа швидкості протонного обміну, іонні пари.

Protolytic Reactions of 3,6-Di-*tert*-Buthyl-2-Hydroxyphenoxy with Nitrogen Bases

A. S. Masalimov, A. A. Tur, S. N. Nikolskiy

Karaganda State University named after E. A. Buketov

Ul. Universitetskaya, 28, Karaganda 100028, Republic of Kazakhstan. E-mail: masalimov-as@mail.ru

The stable phenoxyl radicals are used as spin probe for EPR-spectroscopic determinations of the kinetic basicity values of amines, nitrogen heterocycles, alkaloids and for rate constants of intermolecular proton exchange fast reactions with different NH-acids in nonaqueous mediums. Analysis of influence of the medium solvation properties on EPR spectra parameters of components of acid–base reactions, which accounting is necessary for spectroscopic kinetic investigations, was presented.

Key words: phenoxyl radical, protolytic reactions, nitrogen bases, EPR spectra, hiperfine coupling constant, proton exchange rate constant, proton transfer rate constant, ion pairs.