Министерство образования и науки Республики Казахстан

Карагандинский государственный университет
им. академика Е.А. Букетова

Вовченко Д.В.

Протолитическая способность некоторых пространственных аминов

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

специальность 5В060600 – «Химия»

Караганда 2019

Министерство образования и науки Республики Казахстан

Карагандинский государственный университет
им. академика Е.А. Букетова

«Допущена к защите»

Зав. кафедрой физической и аналитической химии

_____ А.С. Масалимов

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «Протолитическая способность некоторых пространственных аминов»

по специальности 5В060600 – «Химия»

Выполнил Д.В. Вовченко

Научный руководитель
д.х.н., профессор С.Н. Никольский

Караганда 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 ЭПР-спектроскопия свободных радикалов	9
1.1 Протолитические свойства нитроксильных радикалов	10
1.2 Протолитические свойства семихинонных радикалов	15
1.3 Метод спинового зонда	34
2 Квантово-химические и ЭПР-спектроскопические исследования протолитических свойств кодеина	40
2.1 Квантово-химические исследования межмолекулярного протонного переноса к кодеину	40
2.2 ЭПР-спектроскопия межмолекулярного протонного переноса к кодеину	44
Заключение	47
Список использованной литературы	50
Приложение	53

Введение

В связи с большим количеством проводимых исследований в области органической химии, биохимии и молекулярной биологии возросла потребность в экспериментальных данных и их теоретической интерпретации, касающихся реакций с участием протона. С каждым годом увеличивается число публикаций посвященных изучению механизма и оценки кинетических и термодинамических параметров реакций, в которых непременным участником является протон [1-5].

Физико – химиков привлекает также простота этих реакций, протекающих без взаимодействия электронных оболочек реагентов, что позволяет проводить моделирование данных реакций методами теоретической химии, и способствует более глубокому пониманию кинетики и механизма протолитических превращений.

Существенные результаты в данной области были достигнуты лишь за последние два десятилетия благодаря методам ЯМР и ЭПР – спектроскопии [5-10].

Вследствие уникальных свойств протона (отсутствие электронной оболочки, аномальная подвижность) жидкофазные протолитические реакции протекают с высокими скоростями, достигая иногда диффузионного предела; Это предопределяет некоторые методические сложности при изучении кинетических параметров данной реакции. В этом плане перспективным представляется использование метода ЭПР – спектроскопии. Достоинством данного метода является тот факт, что благодаря характеристическому частотному диапазону трехсантиметрового радиоспектрометра, становится возможным исследование протолитических процессов, осуществляющихся в наносекундном временном режиме.

Для изучения кинетики быстропротекающих по времени химических процессов в ЭПР–спектроскопии используют долгоживущие органические парамагнетики (своеобразные спиновые зонды) – удобные для анализа СТС спектров. Свое положение в общем арсенале средств научного эксперимента метод ЭПР завоевал за относительно непродолжительный период времени: явление, лежащее в основе метода, было открыто Е. К. Завойским в Казани более 60 лет назад, а привлечение этого открытия на службу физико-химическим исследованиям в нашей стране было начато В.В. Воеводским 60 лет назад.

Метод ЭПР с самого своего зарождения открывал широкие перспективы проникновения в детали внутреннего строения вещества. Информация об этих деталях в методе ЭПР получается из картины поведения в соответствующих условиях идеальнейших микрозондов – неспаренных электронов, существующих естественно или созданных искусственно в отдельных частях молекулы или на отдельных стадиях химической реакции. Эти перспективы стимулировали интенсивные теоретические исследования физической сущности метода и его возможностей. В настоящее время в

распоряжении экспериментаторов имеется ряд отличных монографий, систематически и всесторонне трактующих процессы в веществе, ведущие к формированию сигналов ЭПР, а также пути количественной интерпретации параметров сигнала.

Проведение кинетических исследований быстропротекающих протолитических реакций в неводных органических растворах, в том числе первичных и вторичных аминов, стало возможным благодаря разработке и созданию новых типов кислотных спиновых зондов на базе стабильных семихинонных радикалов. Впервые семихинонный радикал 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил (СР I) был синтезирован и исследован А.И. Прокофьевым, Н.Н. Бубновым, В.В. Ершовым и др. (ИНЭОС и ИХФ РАН, г. Москва) [6-7]. Систематические исследования протолитических реакций семихинонных радикалов были начаты А.С. Масалимовым под руководством Н.Н. Бубнова и А.И. Прокофьева. Эти работы нашли свое продолжение и развитие в лаборатории радиоспектроскопии КарГУ имени Е.А. Букетова [8-9].

Наряду с теоретическими исследованиями метод ЭПР широко использовался в практических работах. Творческими усилиями многочисленных исследовательских групп развивалась другая сторона ЭПР-спектроскопии – сторона, которую принято называть техникой (или искусством) ЭПР-спектроскопии. Сюда относятся технические приемы получения интересующей экспериментатора информации, а также реализация этих приемов в виде узлов, приспособлений и вспомогательных агрегатов, дополняющих или видоизменяющих основные системы спектрометра. В общей сумме усилий, которых требуют исследования методами ЭПР-спектроскопии, эти работы составляют весьма ощутимую часть. В большинстве случаев успех экспериментального исследования достигается только при правильной технической оснастке измерительной системы.

За последние 15 – 20 лет был получен обширный новый экспериментальный материал по этим процессам, но многие принципиальные вопросы касающиеся механизма остаются еще не решенными.

Целью настоящей работы являлось ЭПР-спектроскопическое исследование и квантово-химическая интерпретация протолитических свойств кодеина – алкалоида с атомом азота в узле и обладающего основными свойствами.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

ЭПР-спектроскопическое изучение протолитических свойств кодеина в неводных средах;

Подбор соответствующей модели внутримолекулярной таутомерии и разработка соответствующего программного обеспечения;

Выбор для используемой модели внутримолекулярной таутомерии в 4-трифенилметил-6-ди-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксиле корректной теории;

Изучение квантово-химическими методами расчета электронных структур и свойств радикала, а также механизма внутримолекулярной таутомерии;

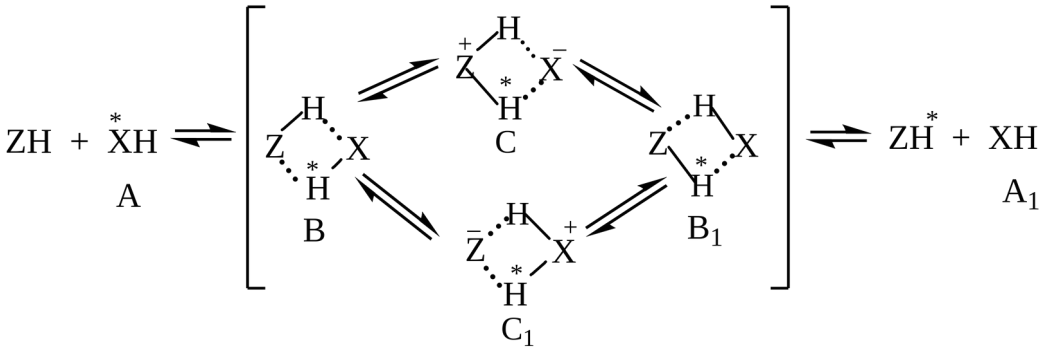
Сопоставление расчетных величин с результатами ЭПР-спектроскопического эксперимента, полученными ранее.

Объектом исследования, с помощью метода ЭПР-спектроскопии и спинового зонда кислотного типа – 4-трифенилметил-6-ди-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксил.

Настоящая работа является продолжением исследований, проводимых в лаборатории Радиоспектроскопии Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова.

1 ЭПР-спектроскопия свободных радикалов

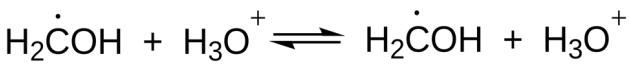
Бимолекулярные реакции протонного обмена осуществляются между радикальными Н-кислотами (XH) и другими протонодонорами (ZH), такими как первичные и вторичные амины, карбоновые кислоты, в том числе и неорганические, вода, спирты, вещества с прототропной таутомерией. Однако если для осуществления протонного переноса между кислотой и основанием требуется предварительное образование промежуточного линейного КВС, то для протекания протонного обмена необходимо возникновение КВС циклического типа с двумя водородными связями между реагентами. Другими словами межмолекулярный протонный обмен в кислотно-основной системе представляет собой двойной перенос протона по «цепи водородных связей», но протекающий в ней синхронно в двух противоположных направлениях:



(1)

Здесь звездочкой обозначен протон с измененной ориентацией ядерного спина, которая проявляется в спектре ЭПР свободного радикала. ЭПР-спектроскопически достаточно легко идентифицируются радикальные частицы А и A_1, а также ионные пары С и C_1. Спектры ЭПР ЦКВС В и B_1 не поддаются однозначному соотнесению, так как они не отличаются по g-факторам от исходных семихинонных радикалов А и A_1. Нарушение симметрии циклического КВС, вызванное большой разницей в pK_a реагирующих кислот и оснований может привести к стабилизации одной из ионных пар С или C_1 и торможению обменной реакции. Схема (1) не учитывает водородотропию в семихинонных радикалах, однако каждый таутомер радикала, имеет самостоятельный канал реакции, идентичный данной схеме.

Одной из первых ЭПР-спектроскопических работ, как уже отмечалось выше, является исследование Г. Фишера межмолекулярного протонного обмена между оксиметильным радикалом и серной кислотой [65]:



(2)

A A_1

В которой в зависимости от скорости бимолекулярной жидкофазной реакции ЭПР-спектроскопически регистрируется суммарный спектр частиц А и A_1 [6], зарегистрировать спектры ЭПР промежуточных интермедиатов, реакции 1.5 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 [15-18]. Даже в настоящее время определение структуры возможных интермедиатов реакции а следовательно и механизма реакции методами ЯМР- и ЭПР-спектроскопии является недостижимой задачей, которая может быть решена только с повышением рабочей частоты спектрометров, при этом, возможности ЭПР-спектроскопии, применительно к исследованию кинетики быстрых реакций протонного обмена, в неводных растворах, на несколько порядков выше, чем у ЯМР-спектроскопии [21, 3-5].

Классическим примером межмолекулярного протонного обмена является реакция взаимодействия 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с первичными и вторичными аминами [3]. В работе [3] было установлено, что распад образующейся ионной пары 3,6-ди-трет.бутилортосемихинона с диэтиламмониевым катионом может приводить к обмену протонами между исходными веществами. Подобное взаимодействие наблюдается и с карбоновыми кислотами [16]. Тогда общую схему протонного обмена можно представить в виде:

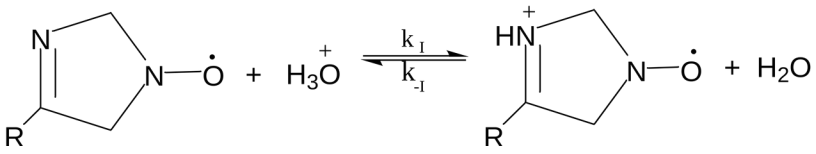
$$\underset{\text{IA}}{\dot{Q}H} + \overset{*}{H}Z \rightleftharpoons \underset{\text{IA'}}{\dot{Q}\overset{*}{H}} + HZ \qquad (3)$$

В результате реакции (1.6) происходит изменение спина гидроксильного протона, что отражается в уменьшении соответствующей константы СТВ $a_н^{OH}$ при повышении температуры системы. На рисунке 1.9 представлены динамические спектры ЭПР системы радикал I – диэтиламин – толуол, наблюдаемые изменения в спектраз которых, характерны для реакции протонного обмена. [31].

1.1 Протолитические свойства нитроксильных радикалов

Особенностью метода ЭПР-спектроскопии является тот факт, что он применяется только для систем содержащих неспаренные электроны, т.е. свободные радикалы [100]. Поэтому круг систем которые могут быть исследованы с помощью метода ЭПР-спектроскопии ограничивается системами, в которых обязательно присутствуют неспаренные электроны,

однако появление стабильных радикальных систем которые могут участвовать в элементарных химических реакциях «без затрагивания свободной валентности» существенно расширяет возможности применения метода в кинетических исследованиях [90-94]. В качестве спиновых зондов широкое распространение получили нитроксильные радикалы имидазолинового типа, имеющие в своей структуре помимо $\dot{N}O$-фрагмента также азотсодержащие основные центры, основным достоинством которых является хорошая растворимость в воде [90-94]. Типичную реакцию межмолекулярного протонного переноса от неорганических кислот к нитроксилам в водных растворах можно представить в следующем виде:



(4)

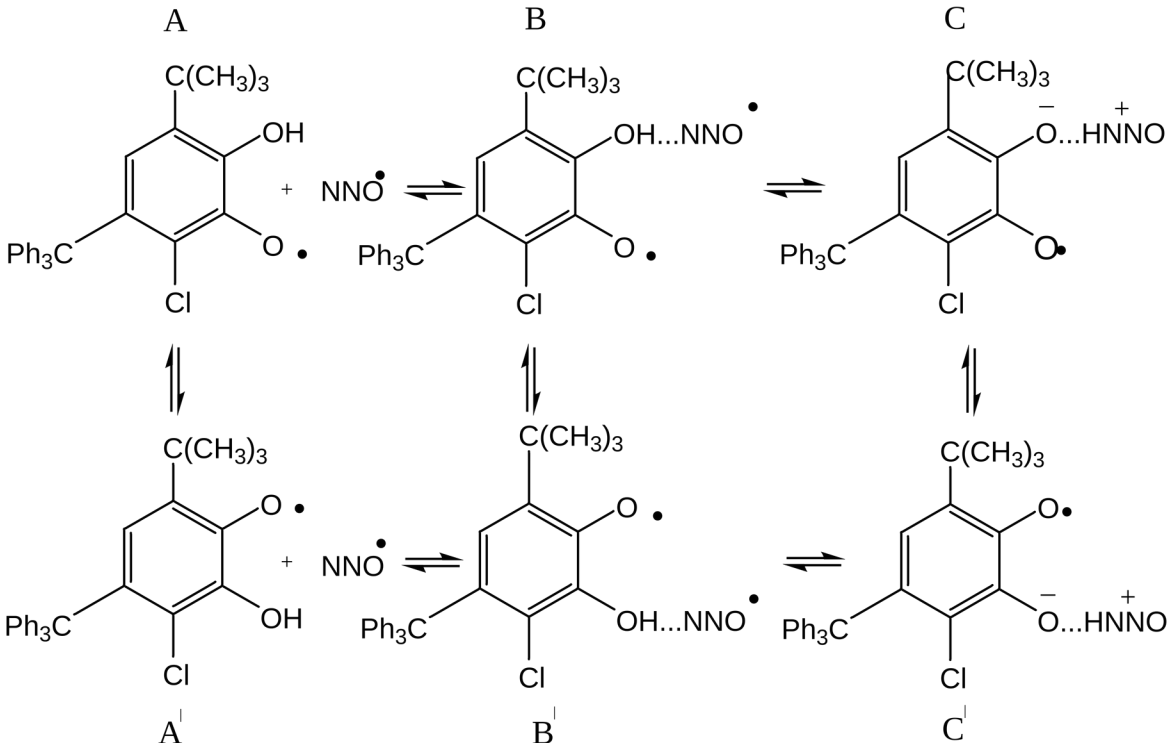
X XH^+

При величинах скоростей, соответствующих «медленному» протонному обмену, наблюдается суперпозиция спектров ЭПР, содержащая линии сверхтонкой структуры как нейтральной формы (X), так и протонированной (XH^+), которая несколько смещена в слабое поле из-за большей величины g-фактора [9]. При изменении основности замещенного нитроксила и pH раствора представляется возможным зарегистрировать динамические спектры ЭПР, которые позволили оценить кинетические параметры прямой и обратной реакций. Так для нитроксильного радикала с заместителем R: $H_2\dot{C}-NH-NH_2$ кинетические параметры реакции составили $k_I = 8{,}5\cdot10^9$ л/моль·с, $E_I = 24{,}2$ кДж/моль; $k_{-I} = 2{,}7\cdot10^7$ л/моль·с, $E_{-I} = 42{,}0$ кДж/моль.

В работах В.В. Храмцова был проведен систематический анализ большого числа замещенных нитроксильных радикалов. Это позволило прийти к выводу о том, что реакции протонирования не являются диффузионно-контролируемыми ввиду высоких активационных барьеров реакции, не согласующихся с энергией, необходимой для преодоления вязкости среды. Также было отмечено, что удельные скорости протонирования на порядок и более, меньше диффузионных констант [9-10]. Достоинством нитроксильных радикалов является их высокая растворимость в водных и органических средах, однако их основность в органических растворителях заметно падает, к тому же они обладают низкой спектральной чувствительностью к небольшим изменениям параметров среды, что делает их практически непригодными для ЭПР-исследований в неводных средах.

Протолитические свойства замещенных нитроксильных радикалов: 2,2,3,5,5-пентаметил-3-имидазолин-N-оксила (НР 1), 2,2,6,6-тетраметил-3-метилен-5-морфолинилметил-4-оксопиперидин-N-оксила (НР 2), 2,2,6,6-тетраметил-3,5-диморфолинилметил-4-оксопиперидин-N-оксила (НР 3), были исследованы с

помощью семихинонного радикала III [11, 12]. Радикал III благодаря своей высокой протолитической способности позволяет регистрировать динамические спектры ЭПР даже с такими слабыми протоноакцепторами, как нитроксильные радикалы 1 – 3 [13]. Наблюдаемые в системе III – НР 1 – толуол спектральные изменения соответствуют протеканию быстрой двухканальной реакции протонного переноса, механизм которой, с учетом невырожденной таутомерии в III, можно представить схемой [14].



(5)

На рисунке 1 представлены спектры ЭПР 4-трифенилметил-6-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксила с 2,2,3,5,5-пентаметил-3-имидазолин-N-оксилом, при различных температурах в растворе толуола. О переносе протона между двумя радикалами можно судить, наблюдая за изменением спектра ЭПР радикала III который превращается из характерного дублета дублетов нейтрального радикала в дублет соответствующий анион-радикалу.

Кинетические параметры обратимой межмолекулярной реакции протонного переноса (5) оценивались из изменения гидроксильной константы СТС в спектре ЭПР радикала III по стандартной методике [21]. Экспериментальные величины констант скоростей протонирования замещенных НР 1 – 3 оказались на 2 – 3 порядка выше аналогичных величин для диамагнитных оснований (10^{10} – 10^{11} л/моль·с). Активационные барьеры прямой реакции межмолекулярного протонного переноса, в пределах экспериментальной ошибки, совпали с энергией активации вязкости растворителя ~ 8,9 кДж/моль [22].

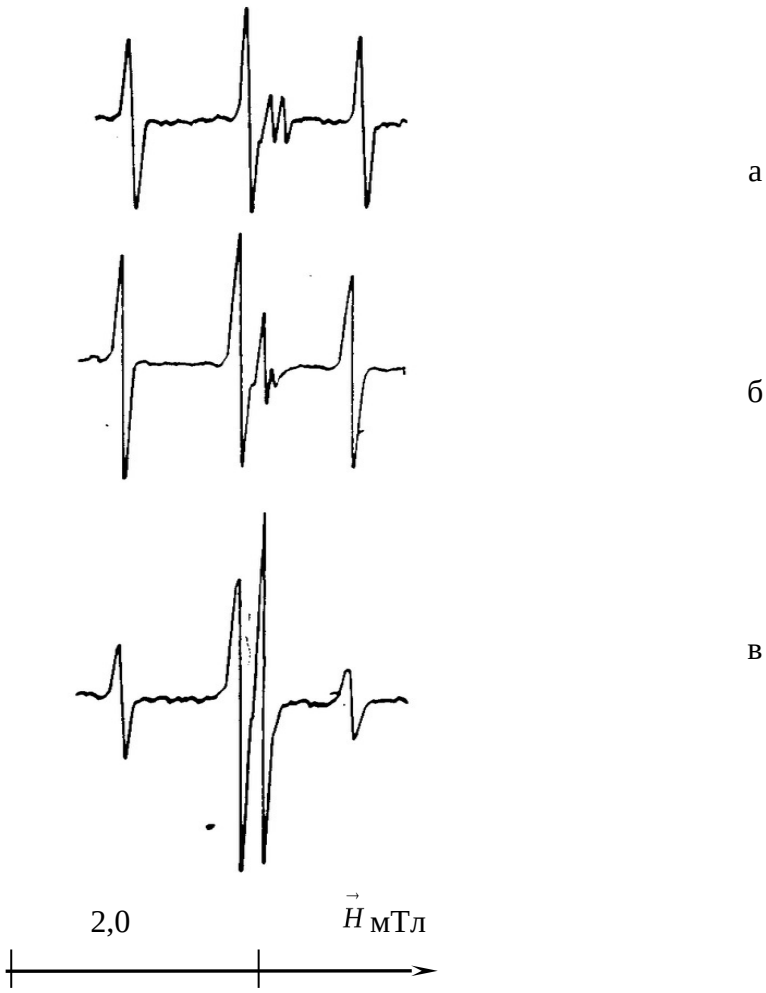


Рисунок 1 – Спектры ЭПР системы радикал III – НР 1, при температурах, К: а) 311, б) 240, в) 204. Растворитель – толуол

Ускорение реакции протонного переноса авторы связали с бирадикальной природой КВС типа В, В' (схему 5), которые образуется при взаимодействии радикала III с нитроксильными радикалами, и при наличии сильного спинового обмена, может оказывать каталитическое действие на протонный перенос между свободными радикалами [66]. Также в работе [28] было обнаружено, что в спектрах ЭПР при понижении температуры ниже 153 К отсутствуют признаки диполь - дипольных взаимодействий неспаренных электронов в ион-радикальных парах (ИРП) типа С, С', что может быть объяснено удаленностью последних друг от друга, на расстояние более 7-8 Å [28]. Кроме того, причиной каталитического течения реакции (5), а также небольшой величины активационного барьера процесса, может быть и неадиабатический механизм протонного переноса между радикалом III и НР [25, 50].

В нитроксильном радикале 2, в отличие от других нитроксилов, имеет место равновесная изомерия, обусловленная конверсией морфолинильного цикла с радикальным фрагментом. Так как при понижении температуры из двух триплетов с константами СТВ неспаренного электрона с ядром атома

азота, равными соответственно 1,53 и 1,43 мТл, в спектре ЭПР НР2 преобладает последний, то можно заключить, что он соответствует термодинамически более стабильной конформации с экваториальным расположением радикального фрагмента по отношению к атому азота морфолина [24]. В кислой среде, спектр ЭПР НР2 имеет усредненный характер, что, вероятно, обусловлено протонным катализом конформационных переходов [23].

Большое число работ посвященных нитроксильным радикалам связано с синтезом новых типов радикалов для использования их в качестве pH-зондов для исследования биохимических сред и объектов и определения термодинамических характеристик [9 - 10]. Получение кинетических параметров из спектров нитроксилов так и остается на сегодняшний день трудноразрешимой задачей.

Поиски новых типов спиновых зондов на базе свободных стабильных радикалов других классов в лаборатории ЭПР спектроскопии КарГУ привели к 3,5,8,10-тетратрет.бутилфеноксазинилу (ФОР), в котором неспаренный электрон локализован на атоме азота [109 - 111]. Следует подчеркнуть, что в большинстве случаев кислая среда ускоряет каналы гибели свободных радикалов. Это касается и феноксазинилов, которые не защищены от процессов рекомбинации и диспрорпорционирования объемными трет.бутильными заместителями как ФОР.

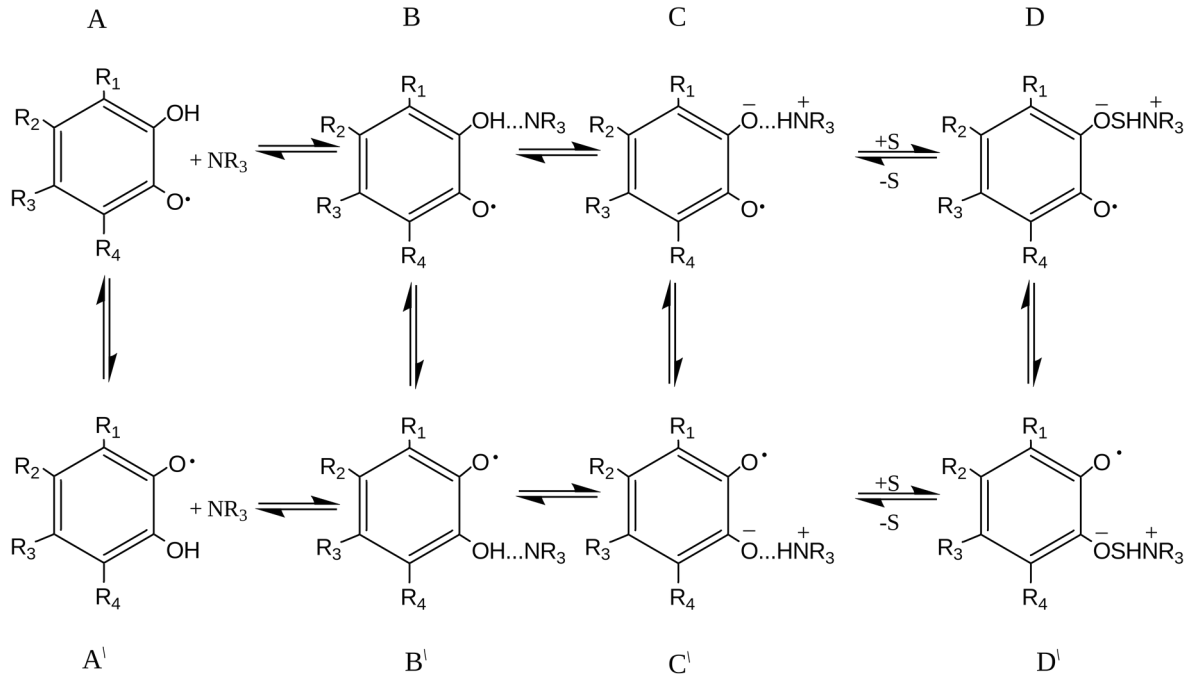
Первые исследования, проведенные с ФОР показали, что спектр ЭПР его является очень чувствительным к поляризующим, сольватирующим и протолитическим свойствам среды. Было обнаружено, что протонирование ФОР приводит к динамическим эффектам в спектрах, которые зависят также и от силы кислоты. Более строгая интерпретация этих и других ЭПР-спектроскопических эффектов, наблюдаемых в различных растворах ФОР, стала доступной сегодня благодаря появлению более мощных вычислительных программных средств, позволяющих как квантово-химическую интерпретацию экспериментальных данных, так и теоретические расчеты сложных спектров ЭПР. Результаты подобного рода проведенных нами исследований спектров ЭПР различных растворов замещенного феноксазинила излагаются ниже.

Семихинонные радикалы различного строения орто- и параоксифеноксилы благодаря относительно простой СТС спектров ЭПР могут быть использованы в качестве спиновых зондов не только для оценки протолитической способности различных диамагнитных и парамагнитных веществ в неводных средах [16, 23-26]. Изучение возможности применения семихинонных радикалов в качестве спиновых зондов при ЭПР-исследованиях протолитических реакций показало, что наиболее удобной парамагнитной кислотой является стабильный семихинонный радикал 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил, который легко синтезируется в растворе обладает простой СТС спектра ЭПР, которая очень чувствительна к добавкам в его раствор различных органических кислот и оснований, а из анализа альтернирования ширин линий СТС спектра ЭПР указанного семихинонного

радикала были оценены, с достаточно высокой точностью, кинетические и термодинамические параметры протолитических процессов в среде толуола. Полученные результаты дали возможность продолжать исследования протолитических реакций в жидкой фазе с использованием в данных исследованиях 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила в качестве спинового зонда.

1.2 Протолитические свойства семихинонных радикалов

В пространственно-затрудненных ортосемихинонных радикалах таких как 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил, 4,6-ди-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксил, 4-трифенилметил-6-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксил имеет место наносекундная внутримолекулярная водородотропия и эта таутомерия определяет двойственную протолитическую способность указанных парамагнитных Н-кислот [25, 37]:



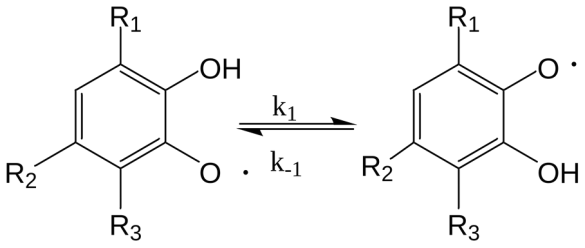
(6)

Причем если в радикале I таутомерия носит вырожденный характер, то в II и III оба канала протолиза радикалов будут уже отличаться. На примере реакций этих радикалов с алкалоидом тебаином в среде толуола установлено, что в ряду I – II – III растет термодинамическая кислотность оксифеноксилов, тогда как кинетическая кислотность радикалов возрастает обратном порядке. Показано, что А’-формы радикалов II и III являются более кислыми.

Детально исследованы все каналы реакции (1.4) в зависимости от природы среды и протоноакцептора.

Каждый канал реакции (1.11) протекающей в жидкой фазе A ⇌ B ⇌ C ⇌ B и A' ⇌ B' ⇌ C' ⇌ B' является самостоятельным при этом сольватирующий растворитель разрыхляет контактные ионные пары C и C' образуя рыхлые пары D и D'. Для исследования реакционной способности семихинонных радикалов необходим детальный анализ всех таутомерных процессов схемы (1.11), протекающих в растворе: водородотропии A ⇌ A', катионотропии C ⇌ C'. Водородотропня зависит от типа растворителя, и от прочности КВС типа B и B', а катионотропия в контактных C ⇌ C' и рыхлых D ⇌ D' ионных парах, также определяется влиянием различными факторами: природой частиц – катиона и анион-радикала, свойствами среды и температурой радикальной системы (1.11). Несмотря на очевидную сложность, такого двойственного протолиза семихинонных радикалов, метод ЭПР-спектроскопии позволяет, тем не менее, проследить практически за всеми стадиями быстропротекающей протолитической реакции (1.11).

Водородотропию A ⇌ A' в 2-оксифеноксилах, можно представить следующей схемой [20, 35, 138]:



(7)

A A'

где: $R_1 = R_2 = R_3 = H$ для незамещенного ортооксифеноксила (ОФ). $R_1 = R_3 = C(CH_3)_3$, $R_2 = H$ для 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила, $R_1 = R_2 = C(CH_3)_3$, R_3= Cl для 4,6-ди-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксила, $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = C(Ph_3)_3$, R_3 = Cl для 4-трифенилметил-6-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксила. Таутомерия в радикалах ОФ и I является вырожденной, так как структуры A и A' являются одинаковыми, а в радикалах II и III таутомерия невырожденная, так как таутомеры A и A', обладают различной термодинамической стабильностью [35, 38]. Следует отметить, что в семихинонных радикалах, 4,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле и 4-трифенилметил-6-трет.бутил-2-оксифеноксиле. быстрая водородотропия вообще отсутствует и в системе (1.11) преобладают более стабильные структуры радикалов A' [35, 38].

На рисунке 2 представлены спектры ЭПР радикала I полученные в среде диоксана, при различных температурах. При 333 K и выше, спектр ЭПР I представляет собой триплет дублетов, с константами СТВ неспаренного электрона с кольцевыми и гидроксильным протонами, равными a_H = 0,78 и a_H^{OH} = 0,162 мТл. Понижение температуры приводит к уширению

центральной компоненты триплета, вплоть до их исчезновения и при 213 K, в среде тетрагидрофурана, регистрируются спектры ЭПР таутомерных форм радикала I A и I A' (см. рисунок 2).

На рисунке 3 представлены спектры ЭПР радикала III. полученные в среде толуола, при различных температурах. При 333 K и выше, спектр ЭПР III представляет собой дублет дублетов, с константами СТВ неспаренного электрона с кольцевым и гидроксильным протонами, равными a_H =0,33 и a_H^{OH} =0,15 мТл. Понижение температуры приводит к уширению низкополевых компонент дублета, что свидетельствует о торможении скорости таутомерии (1.13) в радикале III.

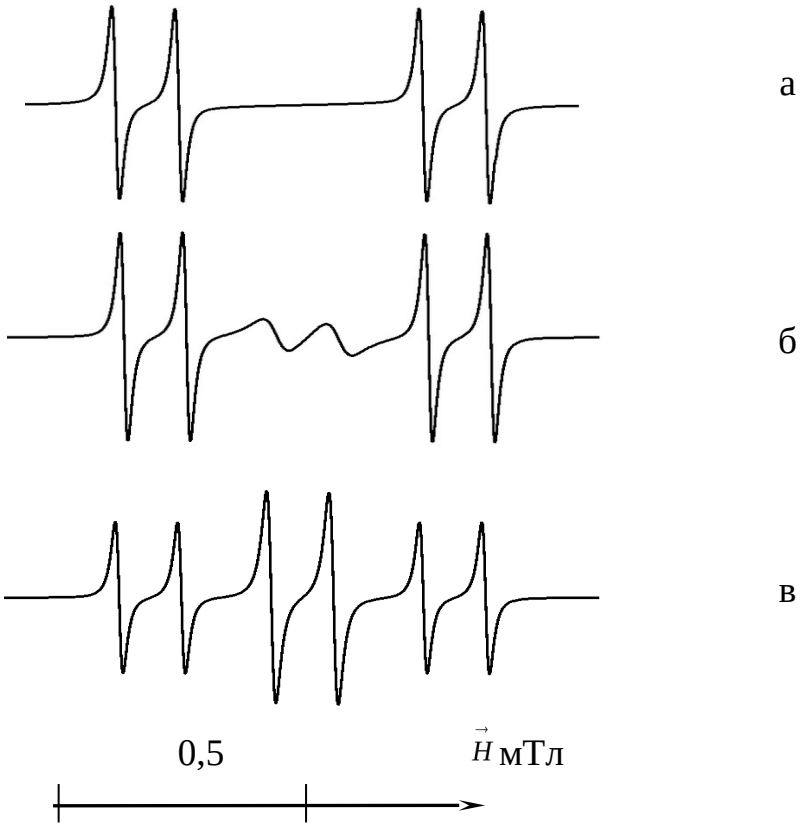


Рисунок 2 – Спектры ЭПР радикала I, при температурах, K: а) 213, б) 273, в) 333. Растворитель – диоксан

Кинетические, а также термодинамические параметры равновесия (7) оценивались из соотношений для вырожденной таутомерии для радикала I [28]:

$$\nu = \frac{\gamma_e (\Delta a)^2}{\Delta(1/T_2)} \qquad (8)$$

где: Δa – разность констант СТВ неспаренного электрона с кольцевыми протонами в спектрах ЭПР форм А и В, γ_e – гиромагнитное отношение для электрона, $\Delta(1/T_2)$ – величина уширения центральной линии.

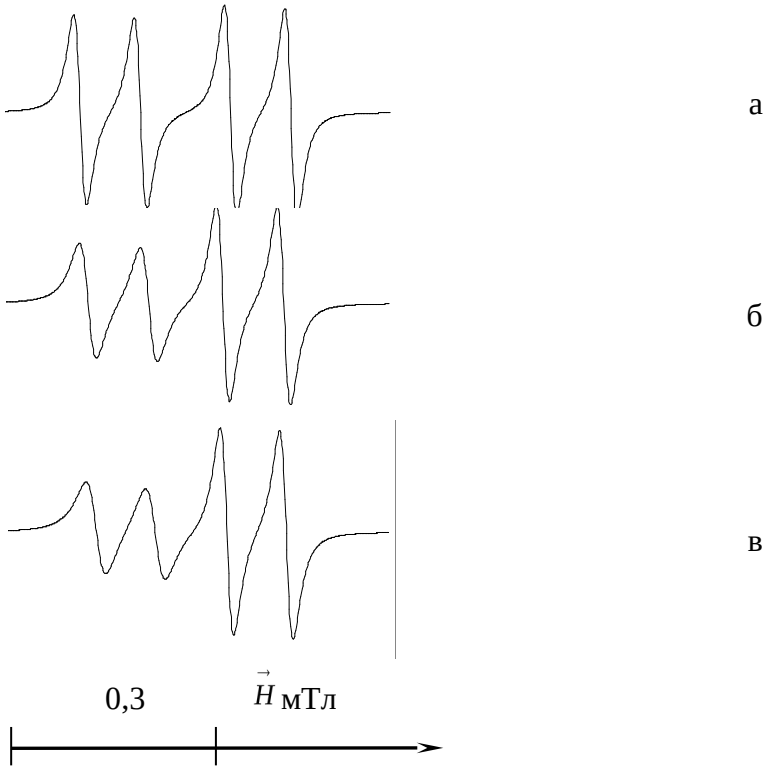


Рисунок 3 – Спектры ЭПР радикала III, при температурах, К: а) 393, б) 353, в) 273. Растворитель – толуол

Для радикалов II и III величина уширения низкополевых компонент дублета дублетов связана с константами скорости прямой и обратной реакции таутомерии соотношением:

$$\Delta(1/T_2) = \frac{\gamma_e \alpha (1 - \alpha) \Delta a^2}{(k_1 - k_{-1})} \qquad (9)$$

где: α и 1 - α – мольные доли А и В, Δa – расстояние между линиями СТС А и В – форм радикалов, подвергающихся обмену при таутомерии.

Константа равновесия реакции (1.12) связана с эффективной величиной константы СТС кольцевого протона в таутомерной форме А:

$$K_p = \frac{a_H^A - \tilde{a}_H}{\tilde{a}_H} = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad (10)$$

где: a_H^A – константа СТВ неспаренного электрона с кольцевым протоном в таутомерной форме А, $\tilde{a}_H$ – эффективная величина этой же константы, обусловленная модуляцией СТВ при быстрой водородотропии в радикалах

Полученные таким образом, экспериментальные значения параметров таутомерии в радикалах I – III представлены в таблице 1. Здесь же для сравнения, приведены также, характеристики водородотропии в незамещенном оксифеноксиле, полученные Лотом [38].

Таблица 1

Кинетические и термодинамические параметры водородотропии в некоторых 2-оксифеноксилах. Растворитель – толуол

Радикал	K_p(293K)	ΔH±0.5 кДж/моль	k_1(293K) c^{-1}	E_1±1,0 кДж/моль	k_{-1}(293K) c^{-1}	E_{-1}±5,0 кДж/моль
ОФ*	1	0	$2{,}1.10^7$	34,3	$2{,}1.10^7$	34,4
I	1	0	$2{,}4.10^9$	12,2	$2{,}4.10^9$	12,2
II	1,2	1,38	$4{,}7.10^8$	17,4	$3{,}1.10^8$	15,9
III	5,5	-9,03	$3{,}8.10^8$	8,4	$6{,}9.10^7$	23,0

*0,1 молярный раствор диоксана в CCl_4

Как видно из таблицы 1 введение объемных трет.бутильных групп приводит к ускорению таутомерии в замещенных радикалах, а увеличение термодинамической кислотности радикалов, в ряду I < II < III, приводит к уменьшению скорости таутомерных переходов [2, 5, 38]. Данные таблицы 1.1 также свидетельствуют о том, что термодинамическая устойчивость таутомерных форм А и А' радикалов II и III различна [18].

Влияние природы растворителя на таутомерию в радикалах I – III представлено в таблицах 2 – 4 рассмотрено в работах [28].

Как видно из таблицы 2, растворители специфически влияют скорость водородотропии растворители, способные к образованию водородных связей (спирты и эфир), в которых скорость водородотропии практически не меняется, однако активационные барьер реакции остается достаточно высоким ~20 кДж/моль. Сильная специфическая сольватация приводит к заметному снижению скорости водородотропии практически на порядок (ТГФ, диоксан, диметилсульфоксид). Полярность среды также практически не влияет на кинетические параметры реакции (1.2), что свидетельствует в пользу гомолитического характера внутримолекулярной миграции водорода в радикале I [28].

В полярном нитробензоле, имеющем склонность к физической сольватации. происходит заметное выравнивание энергии таутомерных форм

семихинонного радикала, без существенного уменьшения скорости водородотропии в III, по сравнению в среде индифферентного толуола. Следует отметить, что аналогичная таутомерия семихинонного радикала II. в среде нитробензола, становится практически квазивырожденной, о чем свидетельствуют экспериментальные данные, представленные в таблице 3 [35, 38].

Таблица 2

Кинетические параметры водородотропии в радикале I в различных средах

Растворитель	ε	k(293K), $с^{-1}$	$E_a \pm 2,0$ кДж/моль
Метанол	32,6	$8,0 \cdot 10^8$	22,1
Этанол	24,6	$6,0 \cdot 10^8$	20,0
Изопропанол	18,3	$9,0 \cdot 10^8$	19,2
Диэтиловый эфир	4,2	$1,35 \cdot 10^9$	19,6
Тетрогидрофуран	7,39	$9,5 \cdot 10^8$	16,7
Диметоксиэтан	6,96	$1,1 \cdot 10^9$	19,6
Диоксан	2,21	$5,2 \cdot 10^8$	20,9
Диметилсульфоксид	48,9	$1,8 \cdot 10^8$	23,4
Нитробензол	34,6	$2,4 \cdot 10^9$	13,4
Нитрометан	38,6	$1,43 \cdot 10^9$	15,9
Четыреххлористый углерод	2,23	$2,5 \cdot 10^9$	14,2
Бензол	2,27	$3,5 \cdot 10^9$	15,5
Толуол	2,38	$2,4 \cdot 10^9$	12,1
Гептан	1,9	$2,4 \cdot 10^9$	12,1
Вазелиновое масло	-	$4,7 \cdot 10^9$	15,0

Таблица 3

Кинетические и термодинамические параметры водородотропии в радикале II в различных средах

Растворитель	K_p(293K)	$-\Delta H \pm 3,0$ кДж/моль	k_{-1}(293K) $с^{-1}$	$E_{-1} \pm 3,0$ кДж/моль
Толуол	0,83	1,4	$1,8 \cdot 10^8$	17,2
Диэтиловый эфир	0,80	1,5	$4,6.10^8$	38,1
Нитробензол	1,00	0	$1,0.10^8$	21,4

Таблица 4

Кинетические и термодинамические параметры водородотропии в III в различных средах

Растворитель	ε	K_p(293K) л/моль	$-\Delta H \pm 1,0$ кДж/моль	k_1(293K) $с^{-1}$	$E_1 \pm 2,0$ кДж/моль	k_{-1}(293K) $с^{-1}$	$E_{-1} \pm 1,0$ кДж/моль
Толуол		5,5	9,0	$3,8.10^8$	8,2	$6,9.10^7$	17,2
ТБФ	23,7	$4,4.10^2$	18,3	$3,0.10^9$	8,7	$6,9.10^6$	27,0

ТГФ	20	6,2	2,2	$7,4.10^7$	19,7	$1,2.10^7$	21,9
НБ	4,4	1,3	0,9	$9,7.10^7$	15,8	$7,8.10^7$	16,7
ДМСО	29,8	1,6	0	$8,3.10^6$	28,8	$8,3.10^6$	28,8

Наблюдаемые эффекты для радикалов II и III. в среде нитробензола, связаны с тем, что вследствие поляризации средой происходит растяжение ОН-связи в радикалах, на величину гораздо большую, чем это необходимо для достижения переходного состояния в образующемся хелатном комплексе с водородной связью [39]. В трибутилфосфате, за счет сильной специфической сольватации, преимущественно стабилизируется III A'-форма радикала, так как ее кислотность выше чем для изомера III A [37].

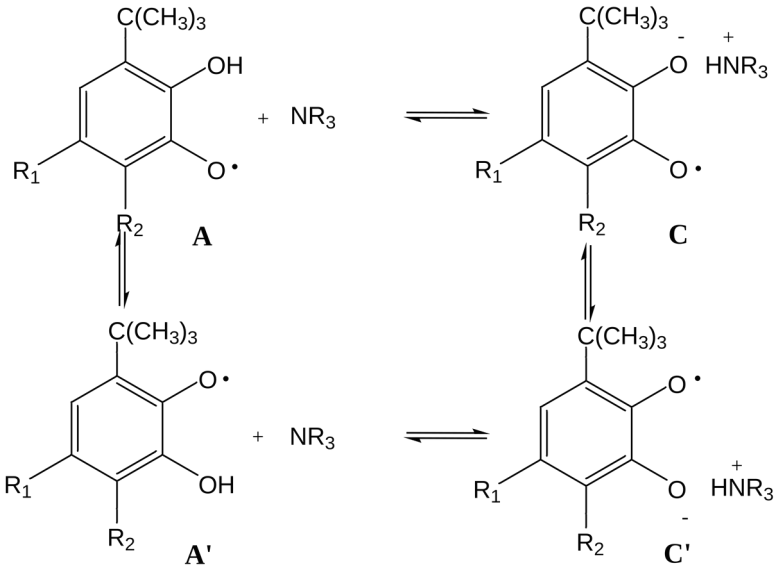
ЭПР-спектроскопические исследования радикала III показали, что, несмотря на высокую кинетическую кислотность радикала даже в таком специфическом растворителе, как ДМСО, обладающим, сильными поляризационными свойствами и комплексообразующей способностью, в спектре радикала не наблюдается характерных для протолиза изменений. Влияние этих факторов на радикал III, приводит только к значительному замедлению и вырождению таутомерии в семихинонном радикале. В растворителях, обладающих только сольватирующей способностью данный эффект выражен слабее [38].

Таким образом, приведенные экспериментальные данные по водородотропии в радикалах I – III свидетельствуют о том, что необходимым условием внутримолекулярного переноса водорода, является благоприятная геометрия образующегося комплекса за счет водородной связи [39].

ЭПР-спектроскопические исследования радикалов 2,6-ди-трет.бутил-4-оксифеноксила (VI) и 4,6-ди-трет.бутил-3-оксифеноксила (VII) показали, что в них отсутствует быстрая водородотропия, как это имеет место в радикалах I – III [40].

Исследованию равновесия A(A') $\rightleftharpoons$ C(C') реакции (7) с различными семихинонными радикалами посвящено большое число работ [22 - 27]. Особенности протонирования семихинонных радикалов связаны с их строением и соответственно с реакционной способностью радикалов, так таутомерия в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле IA $\rightleftharpoons$ IA' является вырожденной, и следовательно каналы реакции (6) A$\rightleftharpoons$B$\rightleftharpoons$C$\rightleftharpoons$D и A'$\rightleftharpoons$B'$\rightleftharpoons$C'$\rightleftharpoons$D', являются идентичными. Протонирование радикалов II и III имеет свои особенности и при оценке кинетических параметров следует учитывать невырожденный характер таутомерных переходов как в нейтральных формах радикалов A $\rightleftharpoons$ A', так и в ионных парах различного типа C(D) $\rightleftharpoons$ C'(D'). Это приводит к тому, что каналы протолиза схемы (6) A $\rightleftharpoons$B$\rightleftharpoons$C$\rightleftharpoons$D, A'$\rightleftharpoons$B'$\rightleftharpoons$C'$\rightleftharpoons$D' не являются равноценными для указанных радикалов.

Схема протолиза ортооксифеноксилов можно представить в более удобном для рассмотрения виде:



(11)

Спектрально протонный перенос является отражением двух процессов A ⇌C и A'⇌C' причем для 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила оба канала реакции являются равноценными. Подробнее протолиз радикала I можно рассмотреть на примере его взаимодействия с триэтиламином в среде толуола [23]. В ходе реакции (1.16) происходит образование контактной ионной пары семихинонного анион-радикала с триэтиламмониевым катионом IC(C').

Спектральные изменения наблюдаемые в системе радикал I – триэтиламин – толуол, представлены на рисунке 4, при понижении температуры спектр ЭПР радикала из триплета дублетов с константой СТС $a_н$ = 0,392 мТл с двумя магнитно-эквивалентными протонами бензольного кольца I, и с константой СТС, с гидроксильным протоном равной a_H^{OH} = 0,160 мТл, при 213 К превращается в триплет, с соотношением интенсивностей линий СТС 1:2:1 и константой СТВ. равной a_H = 0,335 мТл, что соответствует ионной паре IC(C').

Константа равновесия процесса (11) связана с эффективной величиной константы гидроксильного расщепления в спектре ЭПР I $\tilde{a}_H^{OH}$ соотношением:

$$K_p = \frac{\left[\dot{Q}^- HN^+R_3\right]}{\left[\dot{Q}H\right]\left[NR_3\right]} = \frac{a_H^{OH} - \tilde{a}_H^{OH}}{\tilde{a}_H^{OH}\left[NR_3\right]} \qquad (12)$$

где $\tilde{a}_H^{OH}$ – эффективная величина гидроксильного расщепления в спектре ЭПР I, a_H^{OH} – величина гидроксильного расщепления в спектре ЭПР I при отсутствии протолитических процессов, $\left[\dot{Q}^- HN^+R_3\right]$ – концентрация ионной пары анион-радикала с катионом, $\left[\dot{Q}H\right]$ – концентрация радикала, [NR_3] – концентрация амина.

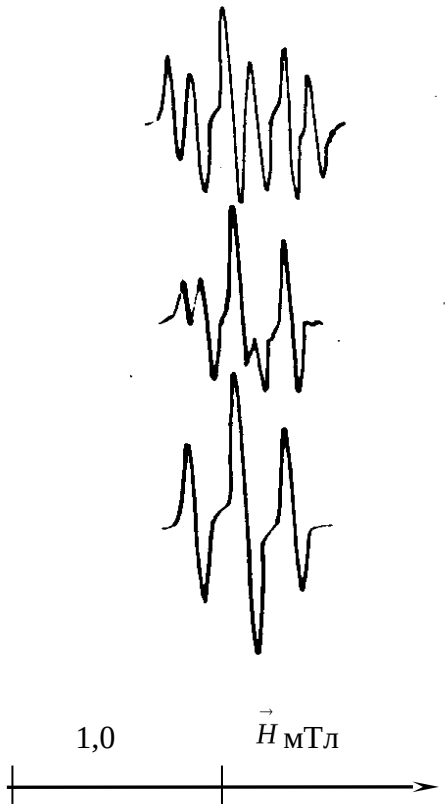


Рисунок 4 – Спектры ЭПР системы радикал I – триэтиламин, [ТБ] = 0,06 моль/л, при температурах, К: а) 266, б) 246, в) 228. Растворитель – толуол

Величина уширения линии СТС спектра ЭПР радикала I непосредственно связана с характеристическим временем протекания реакции (11) [23]:

$$\Delta(1/T_2) = \frac{\gamma_e \alpha (1 - \alpha)(\Delta a)^2}{k_1[NR_3] + k_{-1}} \qquad (13)$$

где: k_1 и k_{-1} – удельные скорости прямой и обратной реакции протонного переноса, α и (1 – α) – мольные доли радикала I А и ионной пары его аниона I С.

Мольные доли радикалов I А и I С определяются из константы равновесия реакции (13) соотношением:

$$\alpha = \frac{1}{K_p[NR_3]} \qquad (14)$$

При «медленных» взаимных переходах в спектрах ЭПР наблюдается суперпозиция линий СТС частиц IA и IC, которую также необходимо учитывать Расположение спектров ЭПР этих частиц в магнитном поле в зависимости от среды различно. Так в среде диэтилового эфира ионная пара с тебаинеевым катионом имеет контактную природу, в то время как

разрыхление ее молекулами тетрагидрофурана способствует смещению линий СТС ионной пары в более сильное магнитное поле. На рисунке 5 представлены спектры ЭПР системы радикал I – тебаин в различных растворителях. Как видно из рисунка спектры ЭПР анион-радикала I по разному расположены в магнитном поле относительно нейтрального радикала, что связано с сольватацией анион-радикала.

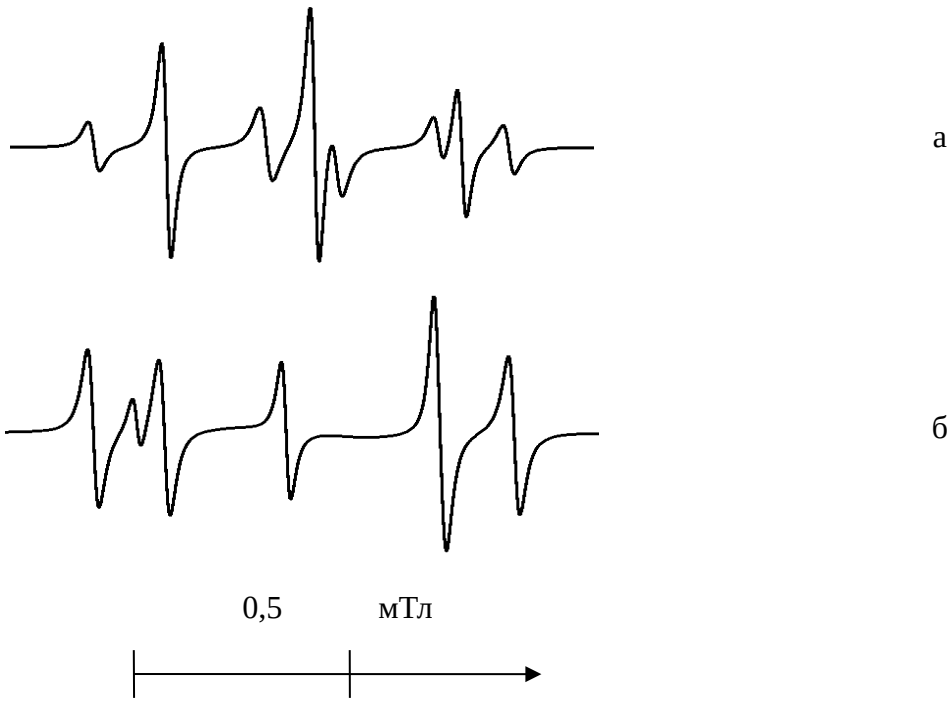


Рисунок 5 – Спектры ЭПР системы 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил – тебаин в условиях медленного обмена при 293 К, в растворителях: а) тетрагидрофуран, б) диэтиловый эфир

Используя вышеприведенную методику, методом ЭПР-спектроскопии можно определить как кинетические, так и термодинамические параметры реакции (11), что позволяет использовать радикал I для исследования кинетической основности органических веществ в различных неводных средах. Некоторые данные, по протолитическим свойствам органических оснований, представлены в таблице 5 [16, 17].

Анализ данных показал, что основность аминов оказывает существенное влияние как на термодинамические, так и на кинетические параметры протолиза 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила. Низкая скорость протонирования пиридина в среде толуола приводит к появлению суперпозиции спектров ЭПР I и ионной пары уже при комнатной температуре [24].

Таблица 5

Кинетические и термодинамические параметры реакции протонного

переноса от I к третичным аминам. Растворитель – толуол

Амин	K_p(293K) л/моль	ΔH±3,0 кДж/моль	-ΔS Дж/моль·К	k_1(293K) л/моль·с	E_1±6.0 кДж/моль	k_{-1}(293K) $с^{-1}$	E_{-1}±3.0 кДж/моль
Триэтиламин	9,7	37,6	107,8	$7,7 \cdot 10^8$	10,5	$8,7 \cdot 10^7$	48,1
Трибутиламин	2,2	36,0	117,0	$1,7 \cdot 10^8$	13,0	$7,6 \cdot 10^7$	49,3
Диметил- трет. бутиламин	7,8	38,0	113,7	$5,7 \cdot 10^8$	5,4	$7,3 \cdot 10^7$	43,9
Диметил-аллиламин	1,2	30,1	101,6	$4,8 \cdot 10^8$	2,9	$3,8 \cdot 10^8$	33,0
Тебаин	1,8	25,3	81,7	$5,4 \cdot 10^8$	16,8	$3,0 \cdot 10^8$	42,2
4-метил-пиридин	$1,3 \cdot 10^{-2}$	54,3	228,7	$2,4 \cdot 10^8$	2,1	$1,9 \cdot 10^6$	56,4

Среда может оказывать существенное влияние на процесс протонного переноса, а наиболее подходящей системой для такого рода исследований является система 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил – триэтиламин, в таблице 1.6 приведены, полученные с помощью вышеприведенной методики, кинетические параметры реакции протонного переноса реакции (11), в среде различных органических растворителей [24, 25].

Влияние растворителя на перенос протона от I к ТЭА определяется суммарным эффектом процессов комплексообразования молекул среды с исходными и конечными продуктами реакции, не исключая при этом и действие физической сольватации, в частности на ИП [25].

Тенденция к понижению энтальпии реакции (11), при переходе от слабополярного толуола к полярным средам, показывает что тепловой эффект образования Н-связи с ОН-группой и с атомом кислорода радикала I перекрывает энтальпии образования КВС и физической сольватации ИП семихинонного анион-радикаоа с триэтиламмониевым катионом. С этой точки зрения можно понять и уменьшение энтропийных потерь реакции, наблюдаемое при переходе от толуола к полярным растворителям. Увиличение полярности растворителя заметно влияет на константы скорости прямой и обратной реакции (1.16), так, в среде диглима регистрируется суперпозиция спектров ЭПР нейтрального радикала I и его ионной пары, что соответствует спектральной картине «медленного» обмена. По видимому этот эффект связан с особенностью геометрии диглима, которая приводит к сильной специфической сольватации I и образующейся ИП, а также может способствовать разрыхлению последней [25].

Таблица 6

Кинетические и термодинамические параметры обратимого переноса от I к ТЭА в различных растворителях

Растворитель	$\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$	K_p(293K) л/моль	$\Delta H \pm 3{,}0$ кДж/моль	k_1(293K) л/моль·с	$E_I \pm 6{,}0$ кДж/моль	k_{-1}(293K) $с^{-1}$	$E_{-1} \pm 3{,}0$ кДж/моль
Толуол	0,240	9,7	37,6	$7{,}7 \cdot 10^8$	10,5	$8{,}7 \cdot 10^7$	48,1
Хлорбензол	0,377	6,63	36,1	$2{,}4 \cdot 10^8$	7,4	$3{,}6 \cdot 10^7$	43,5
ДЭЭ	0,342	3,25	30,1	$8{,}8 \cdot 10^8$	16,5	$2{,}7 \cdot 10^8$	47,2
ТГФ	1,405	6,65	27,9	$3{,}6 \cdot 10^8$	18,3	$5{,}5 \cdot 10^7$	46,2
Ацетон	0,343	6,65	32,4	$6{,}0 \cdot 10^8$	11,1	$9{,}1 \cdot 10^7$	43,5
Этанол	0,355	6,25	17,9	$2{,}6 \cdot 10^8$	20,3	$4{,}2 \cdot 10^7$	38,2
Метанол	0,370	7,45	27,5	$5{,}4 \cdot 10^8$	22,0	$7{,}3 \cdot 10^7$	49,5
Ацетонитрил	0,383	8,27	35,8	$4{,}7 \cdot 10^8$	13,9	$5{,}6 \cdot 10^7$	49,7
ДМФА	0,385	6,75	33,6	$1{,}9 \cdot 10^8$	4,7	$2{,}8 \cdot 10^7$	38,3
Нитрометан	0,386	5,48	26,6	$2{,}6 \cdot 10^8$	13,1	$4{,}7 \cdot 10^7$	39,7
Нитробензол	0,478	42,70	41,8	$1{,}9 \cdot 10^8$	10,0	$4{,}4 \cdot 10^6$	51,8

Для сопоставления кинетической кислотности семихинонных радикалов I – III был использован алкалоид тебаина – третичный амин [44]. На рисунке 6 приведены динамические спектры ЭПР смеси I – тебаин – толуол. При понижении температуры величина константы гидроксильного расщепления в спектре ЭПР радикала I уменьшается вплоть до ее полного исчезновения при 228 К. Наблюдаемая спектральная картина характерна для обратимой реакции протонного переноса в исследуемой системе [23].

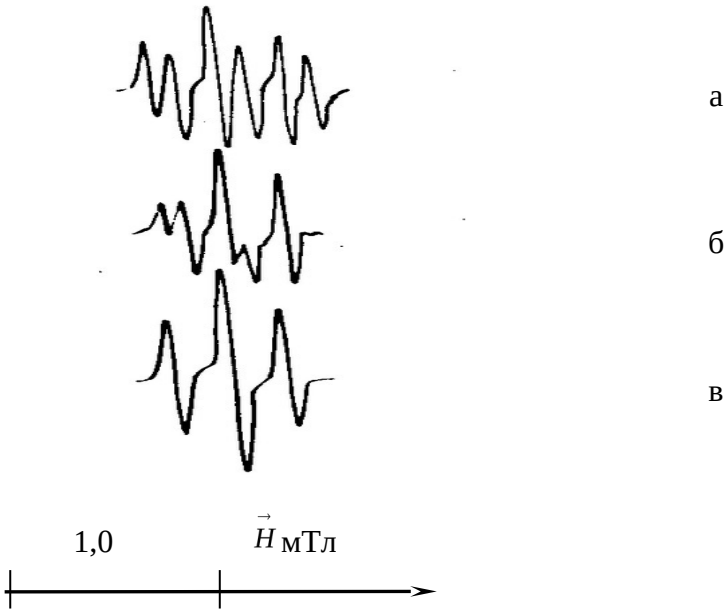


Рисунок 6 – Спектры ЭПР системы радикал I – тебаин, [ТБ] = 0,06 моль/л, при температурах, К: а) 266, б) 246, в) 228. Растворитель – толуол

Как видно из рисунка 6, взаимное расположение нейтрального радикала I и его анион радикала с тебаиниевым катионом, в магнитном поле свидетельствует о контактной природе продуктов реакции [49]. Аналогичным образом определяются кинетические параметры реакции протонного переноса и для радикалов II и III, основное различие в которых относится к их магнитно-резонансным параметрам и расположению радикальных частиц A(A') и C(C') в магнитном поле, по отношению друг к другу.

На рисунке 7 приведены динамические спектры ЭПР смеси III – тебаин в толуоле. Характерное уширение крайней правой компоненты дублета дублетов и превращение дублета дублетов нейтрального радикала в дублет анион-радикала при 306 К свидетельствует о протекании в системе обратимого протонного переноса.

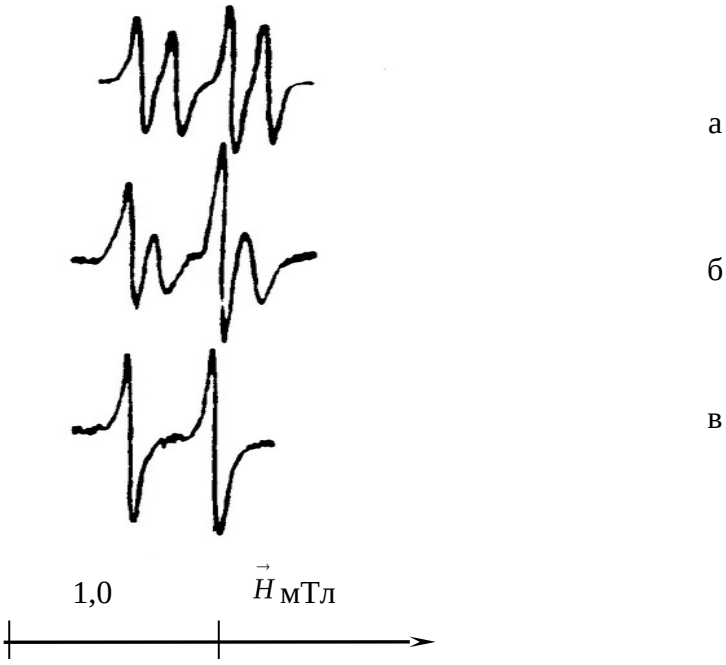


Рисунок 7 – Спектры ЭПР системы радикал III – тебаин, [ТБ] = 0,06 моль/л, при температурах, К: а) 371, б) 346, в) 306. Растворитель – толуол

В таблице 7 приведены кинетические и термодинамические параметры реакции протонного переноса от радикалов I и III к тебаину.

Таблица 7

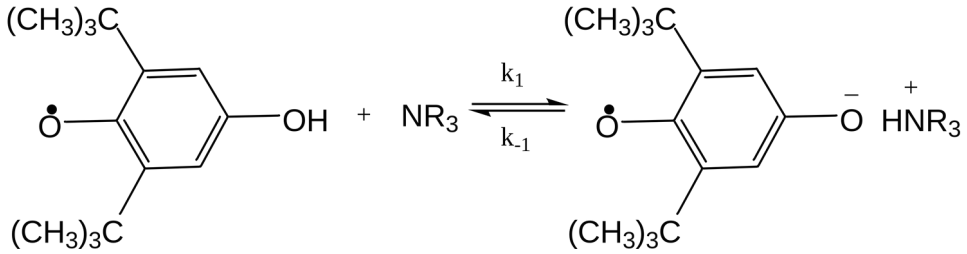
Кинетические и термодинамические параметры протонного переноса от семихинонных радикалов к тебаину. Растворитель – толуол

Радикал	K_p(293K) л/моль	-ΔH ± 3,0 кДж/моль	-ΔS Дж/моль К	k_1(293K) л/моль·с	E_1 ± 6,0 кДж/моль	k_{-1}(293K) $с^{-1}$	E_{-1} ± 4,0 кДж/моль
I	1,8	25,1	81,7	$5,4\cdot10^8$	17,2	$3,7\cdot10^7$	48,2
II	$8,5\cdot10^2$	47,3	105,2	$2,2\cdot10^8$	1,7	$2,6\cdot10^5$	49,0
III	$6,2\cdot10^3$	63,7	148,1	$3,0\cdot10^7$	1,0	$4,9\cdot10^3$	64,6

Анализ таблицы 7 показывает, что в ряду семихинонных радикалов I, II, III увеличивается протонодонорная способность, что приводит к росту суммарной константы равновесия на 3 порядка при переходе от радикала I к III. Увеличение прочности образующихся в ходе реакции ионных пар приводит к возрастанию их кинетической стабильности.

Также в работе [46] отмечают, что уменьшение кислотности протонодонора, в ряду радикалов III, II, I приводит к переходу механизма реакции из диффузионного в кинетический режим.

Протолиз в парасемихинонном радикале – 2,6-ди-трет.бутил-4-оксифеноксиле (V), в отличие от вышерассмотренных радикалов I – III, является одноканальной реакцией:



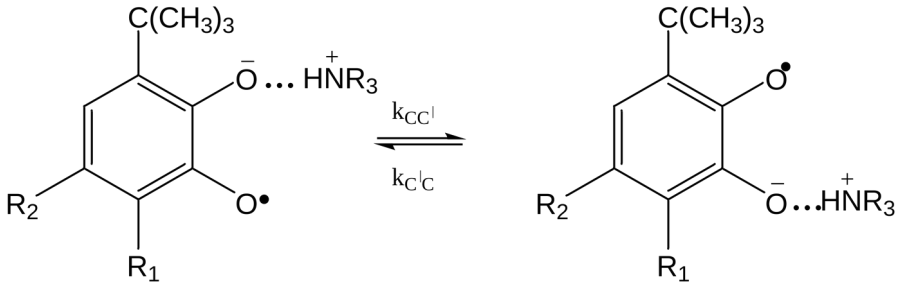
(15)

VA VC

Спектр ЭПР парасемихинонного радикала V представляет собой, при 194 К в среде ТГФ, дублет триплетов с константами СТВ неспаренного электрона с гидроксильным протоном, равной a_H^{OH} = -0,190 мТл. и с кольцевыми протонами a_H = 0,057 мТл [49]. При повышении температуры системы с радикалом происходит уменьшение гидроксильного расщепления величина которого зависит, от скорости вращения ОН-группы вокруг СО-связи радикала V [38]. На рисунке 8 представлены спектры ЭПР системы радикал V – ТЭА, из которого видно, что при обратимом переносе протона от V к ТЭА, в спектре ЭПР наблюдается характерное для «быстрой» реакции, уменьшение гидроксильного расщепления a_H^{OH}, величина которой связана с константой равновесия (20) соотношением (17). При этом, a_H^{OH} - есть константа СТВ неспаренного электрона с гидроксильным протоном V, в

отсутствие в растворе амина. При 180 К, в спектре ЭПР системы V – ТЭА – ТГФ, наблюдается триплет с a_H = 0,11 мТл, соответствующий ионной паре 2,6-ди-трет.бутилпарасемихинона с триэтиламмониевым катионом. Кинетические параметры реакции (16) были оценены по известной формуле (16) [49].

В ионных парах семихинонных анион-радикалов проявляется своя характерная специфика отражающяя процесс равновесия C⇌C' схемы (16).



(16)

C C’

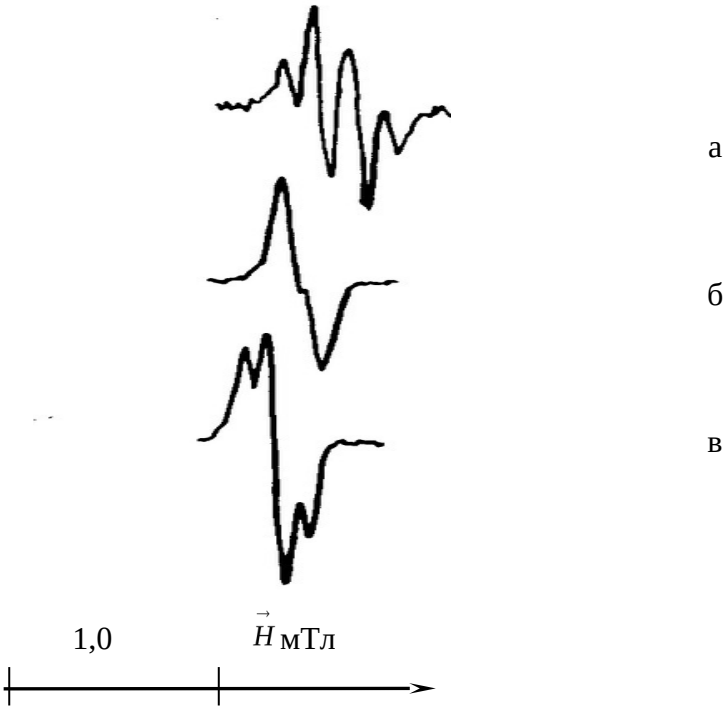


Рисунок 8 Динамические спектры ЭПР системы 2,6-ди-трет.бутил-4-оксифеноксил – триэтиламин при температурах, К: а) 368, б) 225, в) 180. Растворитель – ТГФ

На рисунке 9 представлены динамические спектры ЭПР 3,6-ди-трет.бутил-ортосемихинона с тебаиниевым катионом в толуольной среде, полученные при низких температурах.

Регистрирующееся при понижении температуры расщепление центральной компоненты триплета анион-радикала связано с замедлением внутримолекулярной миграцией катиона аммония в ИП [44].

При низких температурах наблюдалась суперпозиция спектров частиц IC и IC' (рисунок 10 в), представляющая собой триплет с a_H = 0,335 мТл и дублет дублетов, в котором константа СТВ неспаренного электрона с кольцевыми пара- и мета- протонами САР, равны соответственно: $a_H^{П}$ = 0,37 и $a_H^{М}$ =0,30 мТл. Структурная неэквивалентность изомеров IC и IC' была обусловлена заторможенным вращением объемного катиона тебаина вокруг CO- связи САР со скоростью менее 10^6 $с^{-1}$, а наблюдаемая спектральная картина свидетельствовала о контактной природе ИП 3,6-ди-трет.бутилор-тосемихинона с тебаниевым катионом [44].

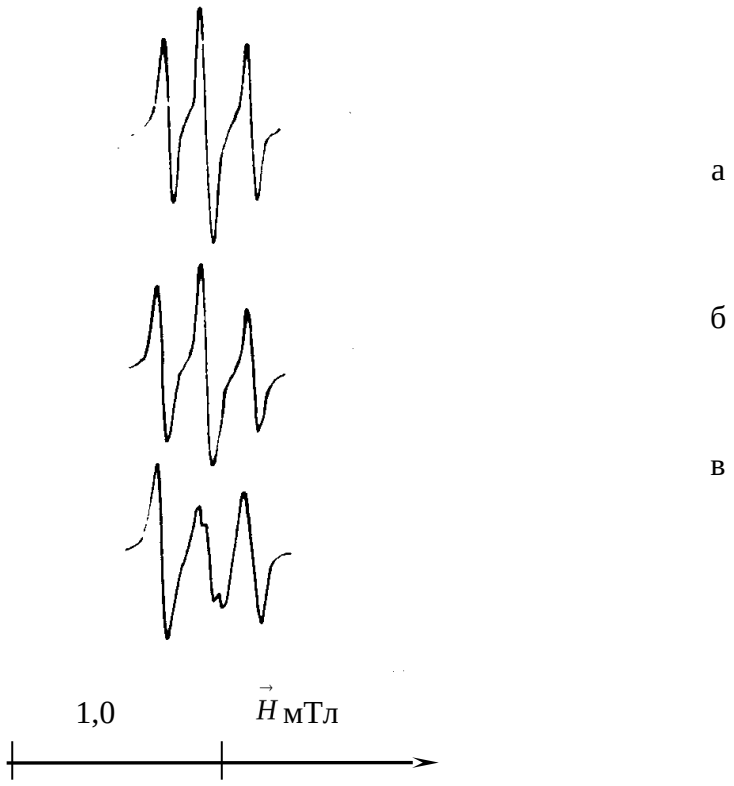


Рисунок 9 Спектры ЭПР ионной пары анион-радикал I с тебаниевым катионом, при температурах, К: а) 371, б) 346, в) 306. Растворитель – толуол

Квазивырожденный характер таутомерного равновесия дал возможность рассчитать скорость катионотропии по формуле (1.13), а найденные кинетические параметры таутомерии составили для триэтиламмониевого катиона ν(213K) = $5{,}2\cdot10^7$ $с^{-1}$, E_a = 17,2 кДж/моль; для тебаниевого катиона

ν(213K) =1,1·10^7 c^{-1}, E_a = 12,6 кДж/моль. На основании полученных данных был авторами был сделан вывод, о том, что чем меньше основность амина, тем легче отрыв катиона от анион-радикала, а также о том, что скорость таутомерии в ИП зависит как от природы, так и от геометрии катиона, благоприятствующей этому процессу [44].В ионных парах 4-трифенилметил-6-трет.бутилортосемихинона с триэтиламмониевым катионом также наблюдается спектральная картина харатерная для заторможенной катионотропии. На рисунке 10 представлены динамические спектры ЭПР радикала III в толуольном растворе триэтиамина, отражающие кинетику невырожденной катионотропии IIIC ⇌ IIIC'.

Как видно из спектра в интервале температур 218 – 270 К регистрировалась спектральная картина, при которой дублет с a_H = 0,294 мТл соответствует структуре IIIC, а дублет с a_H = 0,231 мТл – таутомерной форме IIIC'. Охлаждение системы приводило к смещению равновесия IIIC ⇌ IIIC' вправо. Подобные таутомерные превращения с триэтиламмониевым катионом значительно замедлены (ν ≤ $10^6 c^{-1}$) и в спектре ЭПР наблюдается только суперпозиция линий СТС изомеров данной ионной пары [25]. На основе анализа динамических спектров ЭПР были найдены термодинамические параметры данного равновесия: K_p(293K) = [IIIC]/ [IIIC'] = 2,3·10^1, ΔH = -25,0 кДж/моль, ΔS = -73,2 Дж/моль·К.

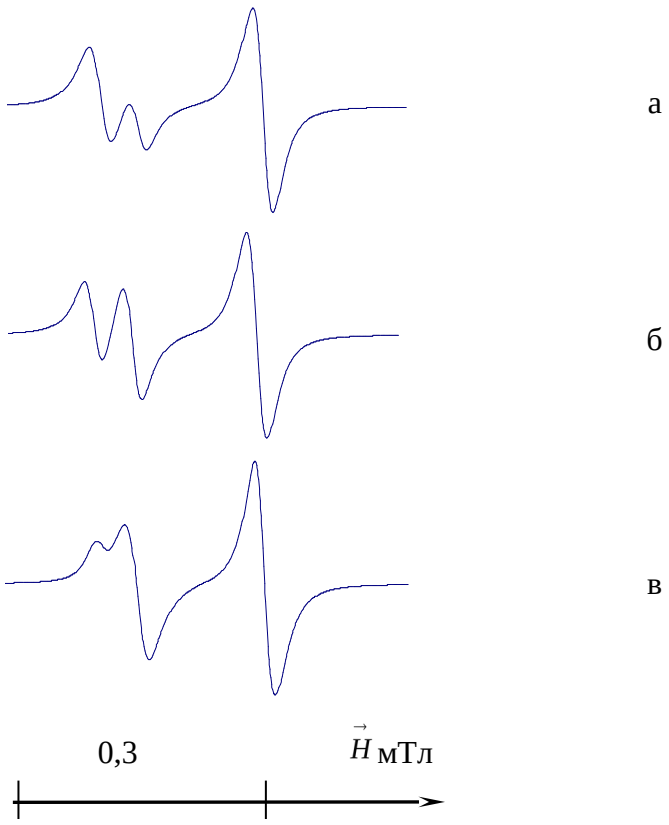


Рисунок 10 Спектры ЭПР системы радикал III – триэтиламин, [ТЭА] = 0,2 моль/л, при температурах, К: а) 270, б) 234, в) 218. Растворитель – толуол

Сверхтонкая структура спектра ЭПР таутомерной формы контактной ионной пары 4,6-дитрет.бутил-3-хлор-ортосемихинона с триэтиламмониевым катионом представляет собой дублет с константой СТВ неспаренного электрона с пара-кольцевым протоном, равной $a_{\text{H}}^{\text{IIC}}$ = 0,31 мТл [21], для IIC' данная величина составляет $a_{\text{H}}^{\text{IIC}'}$ = 0,22 мТл.

Наблюдаемая в спектре ЭПР системы (16) константа СТВ $\tilde{a}$, связана с мольными долями α и β таутомерных форм соотношением:

$$\tilde{a} = \alpha a_H^{IIC} + \beta a_H^{IIC'} \qquad (17)$$

Посредством расчетных формул (1.14) и (1.15) были оценены кинетические и термодинамические параметры невырожденной катионотропии (1.21) в ИП СР II с триэтиламмониевым катионом, которые представлены в таблице 8.

Таблица 8

Кинетические параметры катионотропии в ионных парах семихинонных анион радикалов с тебаиниевым катионом при 213 К

Анион-радикал	$k_{CC'} \cdot 10^{-6}$, c^{-1}	$k_{C'C} \cdot 10^{-6}$, c^{-1}	$E_{CC'} \pm 3{,}0$ кДж/моль	$E_{C'C} \pm 3{,}0$ кДж/моль
3,6-ди-трет.бутил-ортосемихинон	11,0	11,0	12,5	12,5
4,6-дитрет.бутил-3-хлор-ортосемихинон	0,54	0,36	7,5	39,3

Термодинамические параметры невырожденной таутомерии в ионной паре СР II с триэтиламмониевым катионом составили: K_p(293K)= 0,12, ΔH=-37,6 ± 5,0 кДж/моль, ΔS= -0,610 Дж/моль·К, с тебаниевым – K_p(293K)= 0,011, ΔH= 31,9 ± 5,0 кДж/моль, ΔS= -0,609 Дж/моль·К.

Из данных таблицы 1.8 видно, что структура II С на 35 – 40 кДж/моль термодинамически стабильнее формы IIC'. Судя по всему, это обусловлено более кислой природой II А'-формы 4,6-ди-трет.бутил-3-хлор-2-оксифеноксила, по сравнению с изомером II А. Увеличение pK_a сопряженной основанию кислоты также способствовало смещению равновесия (1.21) в сторону прямой реакции.

При анализе таблицы 8 был сделан вывод, что константа скорости катионотропии IIC $\rightleftharpoons$ IIC' примерно на два порядка ниже, чем таковая для процесса IC $\rightleftharpoons$IC'. Образование прочных ИП с тебаниевым катионом 4,6-ди-трет.бутил-3-хлор-ортосемихинона, по сравнению с 3,6-ди-трет.бутил-ортосемихиноном, в силу заметно большей кислотности II по сравнению с I, стало причиной замедления катионотропии IIC $\rightleftharpoons$ IIC' [44].

При исследовании равновесия IIIC ⇌ IIIC' было показано, что в ионных парах данного анион-радикала с тебаиниевым катионом в среде толуола присутствует только контактная форма IIIC, спектр ЭПР которой представляет собой дублет с a_H = 0,294 мТл [26]. Из спектров данной ионной пары, представленной на рисунке 11 видно, что спектр ЭПР таутомерной формы IIIC, несколько смещен относительно формы IIIC', вследствие чего резонансные значения магнитного поля, правых компонент обеих дублетов в спектре ЭПР, практически совпадают. Аналогичное явление наблюдается и в спектрах ЭПР изомеров ионных пар IIC и IIC' [44]. Термодинамические параметры данного равновесия, оцененные из спектров ЭПР, составили: K_p(293K)= 0,23, ΔH = -25,0 кДж/моль, ΔS = -73,2 Дж/моль·K.

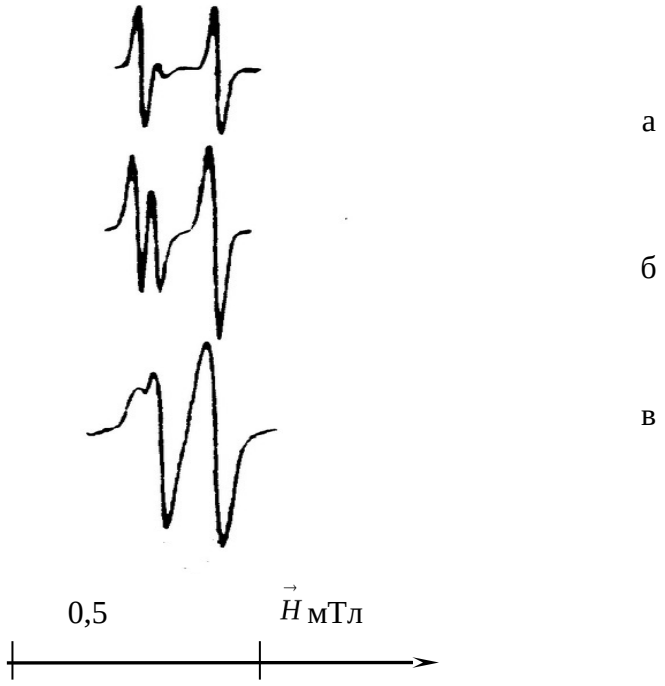


Рисунок 11 Спектры ЭПР системы радикал III – тебаин, при температурах, K: а) 288, б) 253, в) 210. Растворитель – толуол

Влияние диэлектрической проницаемости среды на величину константы скорости распада соли семихинона k_{-1} подчиняется уравнению Кирквуда, в котором учитывается электростатическое взаимодействие сферического диполя с растворителем [137]. Замена гидроксильного атома водорода в радикале I на дейтерий дала возможность оценить первичный кинетический изотопный эффект реакции (1.23), который получился равным к.и.э. = k_1^H/k_1^D , что говорит о надбарьерном переходе протона в реакции [24].

Таким образом, семихинонные радикалы, обладающие разнообразной динамикой проявляющейся в спектрах ЭПР в широком диапазоне температур и скоростей, а СТС спектров этих радикалов оказывается весьма чувствительной к протонодонорным свойствам соединений и

сольватационным характеристикам среды являются превосходным материалом для дальнейшего исследования с применением метода ЭПР-спектроскопии кинетической основности как диамагнитных протонодоноров, так и соединений, имеющих свободную валентность.

1.3 Метод спинового зонда

Для описания кинетических процессов наблюдаемых в спектрах ЭПР радикалов используются различные подходы: метод модифицированного уравнения Блоха, теория матрицы плотности, теория матрицы релаксации и стохастическая теория [44-50]. Наиболее удобным для анализа кинетических процессов вызывающих уширение линий, представляется использование модифицированного уравнения Блоха, которое применимо для широкого круга процессов во всем диапазоне скоростей – от самых «медленных» до предельно «быстрых». Такое рассмотрение имеет классический характер и несколько менее строго и изящно, чем более утонченные трактовки (например, формализм матрицы плотности), но в большинство случаев приводит к тем же результатам, что и другие теории. Наиболее детально применение уравнения Блоха для описания различных обменивающихся систем изложено в работе К.С. Чен и Н. Хирота [12].

Поведение группы спинов в магнитном поле описывается уравнением Блоха, которое является уравнением движения вектора объемной намагниченности. Уравнение Блоха состоит из двух частей: одна описывает прецессионное движение намагниченности, вторая – релаксацию намагниченности до ее величины при тепловом равновесии:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma_e \{ M * (H_0 + H_1) \} - \frac{iM_x + jM_y}{T_2} - \frac{k(M_z - M_0)}{T_1} \qquad (18)$$

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:

$$\frac{dG}{dt} + \left[\frac{1}{T_2} + i(\omega - \omega_0) \right] = -i\gamma_e H_1 M_z, \qquad (19)$$

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

$$I(\omega) \infty \mathrm{Im}(G) \tag{20}$$

Обычно в реагирующей системе может присутствовать более одного типа разных частиц, которые превращаются одна в другую. Чтобы рассмотреть спектры ЭПР таких систем с использованием модифицированных уравнение Блоха, необходимо определить намагниченность неспаренных электронов в разном окружении (совокупность таких локальных окружений обозначим A_j. Состояние электрона в данном окружении A в дальнейшим характеризуется квантовыми состояний используем индекс j. Возможные состояния системы тогда выражаются как A_j. Общая намагниченность электрона G выражаются суммой ряда, каждый член которого G_{Aj} соответствует состоянию A_j:

$$G = \sum_{Aj} G_{Aj} \tag{21}$$

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

$$\frac{dG_{Aj}}{dt} + \alpha_{Aj} G_{Aj} = - i\gamma_e H_1 M_0 P_{Aj}, \tag{22}$$

где α_{Aj} определятся как $\alpha_{Aj} = 1/T_{2Aj} + i(\omega - \omega_{Aj})$. Здесь T_{2Aj} – время поперечной релаксации для электрона в положении Aj, ω_{Aj} – резонансная частота для положения Aj и P_{Aj} – доля положений A_j в равновесии. Решение (2.5) имеет вид:

$$G_j(t) = - \frac{i\gamma_e H_1 M_0 P_j}{\alpha_j}\left\{1 - e^{-\alpha_j t}\right\} + G_j(0) e^{-\alpha_j t}. \tag{23}$$

Метод, предложенный Гутовским, Мак-Коллом и Сликтером (метод ГМС), исходит из уравнения (2.6) [147]. Средняя величина намагниченности в положении A_j определяется путем усреднения $G_{Aj}(t)$ по распределению времени пребывания электронов в этом положении:

$$\overline{G}_{Aj} = - \frac{i\gamma_e H_1 M_0 P_{Aj} \tau_{Aj}}{1 + \alpha_{Aj}\tau_{Aj}} + \frac{G_{Aj}(0)}{1 + \alpha_{Aj}\tau_{Aj}} \tag{24}$$

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

$$\langle \overline{G}_{Aj} \rangle = - \frac{i\gamma_e H_1 M_0 P_{Aj} \tau_{Aj}}{1 + \alpha_{Aj} \tau_{Aj}} + \frac{\langle G_{Aj}(0) \rangle}{1 + \alpha_{Aj} \tau_{Aj}} \tag{25}$$

Общая намагниченность системы выглядит теперь как:

$$\langle \overline{G} \rangle = \sum_{Aj} \langle \overline{G}_{Aj} \rangle \tag{26}$$

Сигнал поглощения ЭПР выражается мнимой частью $\langle \overline{G}_{Aj} \rangle$. Чтобы получить явные выражения для $\langle \overline{G}_{Aj} \rangle$ и $\langle \overline{G}_{Aj}(0) \rangle$, удобно разделить реакции на несколько типов. Наибольший интерес для описания процессов в семихинонных радикалах представляет тип I, характерный для реакций, в которых меняется окружение электрона A, но ядерные квантовые состояния j неизменны. Примерами таких реакций могут служить заторможенное вращение, конформационные переходы, миграция катиона и т. д.

Электрон попадает в состояние A из разных состояний B. Величина $\langle G_A(0) \rangle$ определяется предысторией системы и вычисляется путем полного усреднения по G_n; при этом B превращается в A в момент t = 0. Используем стационарное приближение:

$$\frac{\langle G_A(0) \rangle}{\tau_A} = \sum_{B(B \neq A)} \frac{\langle \overline{G}_B \rangle}{\tau_{B \to A}} \tag{27}$$

где $1/\tau_{B \to A}$ – средняя скорость перехода B в A. Совместное использование уравнений (2.8) и (2.10) приводит к следующему выражению для $\langle G_A \rangle$:

$$\alpha_A \langle \overline{G}_A \rangle = - i\gamma_e H_1 M_0 P_A - \frac{\langle \overline{G}_A \rangle}{\tau_A} + \sum_{B(B \neq A)} \frac{\langle \overline{G}_B \rangle}{\tau_{B \to A}} \tag{28}$$

Вывод уравнения (28) получен методом Мак-Коннела в работе [14]. Скорость переноса намагниченности в состояние A и 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 $B \to A$) и $- \frac{\langle \overline{G}_A \rangle}{\tau_A}$ ($\langle \overline{G}_A \rangle$ уменьшается за счет процесса $A \to B$). Эти члены добавляются в уравнение Блоха (23), которое при условии медленного прохождения $d \frac{\langle \overline{G}_A \rangle}{dt} = 0$ приводит к уравнению (28).

Уравнение (28) было использовано в работе [14] 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:

$$A \underset{R}{\overset{R}{\rightleftharpoons}} B \qquad (29)$$

$$\langle \overline{G} \rangle = \langle \overline{G}_A \rangle + \langle \overline{G}_B \rangle = -\frac{1}{2} i \gamma_e H_1 M_0 \frac{(\alpha_A + 2R) + (\alpha_B + 2R)}{(\alpha_A + 2R)(\alpha_B + 2R) - R(\alpha_A + 2R) - R(\alpha_B + 2R)} \qquad (30)$$

где $\langle \overline{G} \rangle, \langle \overline{G}_A \rangle, \langle \overline{G}_B \rangle$ – комплексные намагниченности общая и частиц A и B; γ_e – гиромагнитное соотношение для электрона; H_1 – переменное магнитное поле; M_0 – равновесная намагниченность; α_A, α_B – мольные доли частиц A и B, определяемые как $\alpha_A = 1/T_2 + i(\omega - \omega_A)$, $\alpha_B = 1/T_2 + i(\omega - \omega_B)$; R – скорость процесса, $R = 1/\tau$, τ –среднее время жизни состояния; T_2 – время поперечной релаксации; ω, ω_A, ω_B – частота излучения и резонансные частоты частиц A и B.

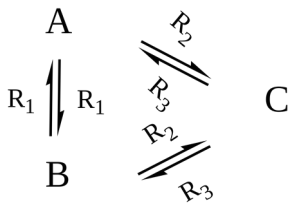
Переходы между двумя разными конформационными изомерами и ионными парами, внутримолекулярная миграция катиона и реакции обмена молекул растворителя можно описать схемой 31:

$$A \underset{R_2}{\overset{R_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad (31$$

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

(32)

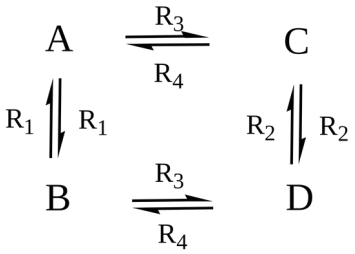
Заторможенное вращение и внутримолекулярная таутомерия, в том числе и миграция катиона, включающая диссоциацию описывается схемой 33:



(33)

$$\langle \bar{G} \rangle = \langle \bar{G}_A \rangle + \langle \bar{G}_B \rangle + \langle \bar{G}_C \rangle =$$
$$- i\gamma_e H_1 M_0 \frac{\left(R_3\left(G_A^{-1} + G_B^{-1}\right)\right) + R_2 G_C^{-1} + (2R_3 - R_1)R_2 G_C^{-1}\left(G_A^{-1} + G_B^{-1}\right)}{(R_2 + 2R_3)\left[1 - R_2\left(G_A^{-1} + G_B^{-1}\right) - R_2 R_3 G_C^{-1}\left(G_A^{-1} + G_B^{-1}\right)\right]} \qquad (34)$$

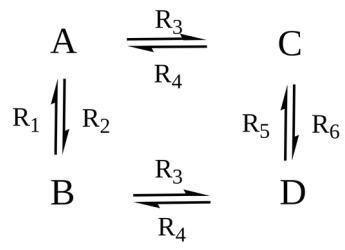
Протонный обмен и протонный перенос с учетом внутримолекулярных процессов в семихинонных радикалах можно описать схемами 35 и 36, которые могут быть использованы для описания вырожденной и невырожденной таутомерии в радикалах:



(35)



$$\langle \bar{G} \rangle = \langle \bar{G}_A \rangle + \langle \bar{G}_B \rangle + \langle \bar{G}_C \rangle + \langle \bar{G}_D \rangle \qquad (36)$$



(37)



$$\langle \bar{G} \rangle = \langle \bar{G}_A \rangle + \langle \bar{G}_B \rangle + \langle \bar{G}_C \rangle + \langle \bar{G}_D \rangle \qquad (38)$$

Общую схему электронного переноса можно представить следующим уравнением [15]:

$$Q + M^+Q^{\cdot -} \rightleftharpoons Q^{\cdot -}M^+ + Q \qquad (39)$$

В этой реакции не меняется локальное окружение электрона, но меняются ядерные квантовые состояния частиц. Поведение группы спинов в магнитном поле описывается уравнением Блоха [12], которое является уравнением движения вектора объемной намагниченности.

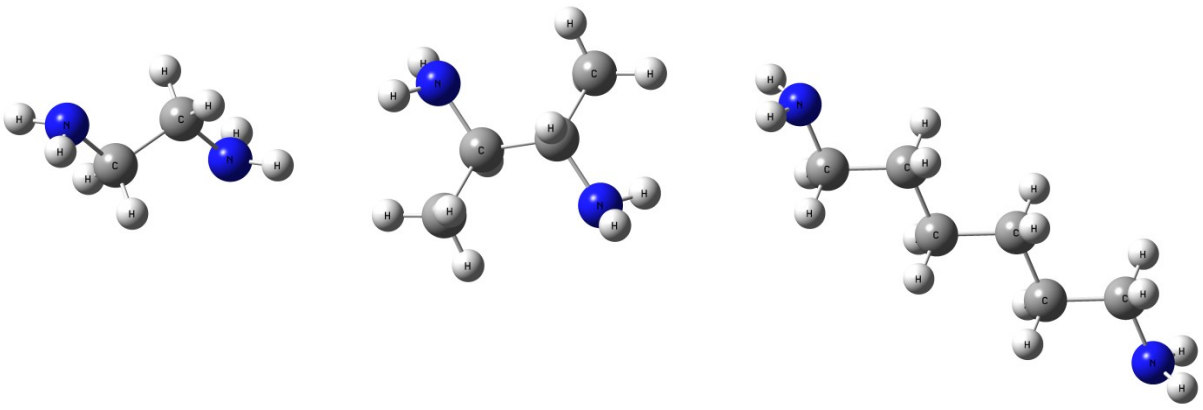
$$\langle \bar{G} \rangle = \sum_j \langle G_j \rangle = \sum_j \frac{- i\gamma_e H_1 M_0 P_j \tau_j}{1 + \alpha_j \tau_j} + \sum_j \frac{\langle G_j(0) \rangle}{1 + \alpha_j \tau_j} \qquad (40)$$

Все вышеприведенные схемы и уравнения могут быть использованы при разработке программ на алгоритмическом языке фортран для описания внутри- и межмолекулярных процессов с участием различных типов семихинонных радикалов протекающих в неводных средах [15 - 16].

2 ЭПР-спектроскопия и квантовая химия межмолекулярного переноса к аминам

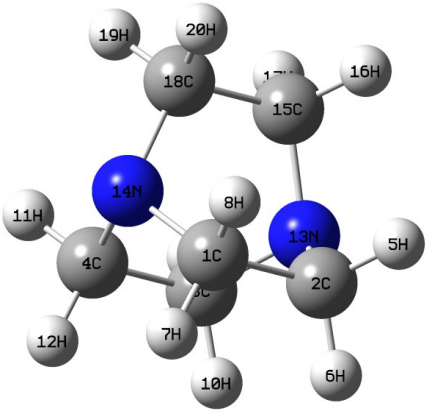
Диамины, имеющие в наличии две аминогруппы и представляющие собой замещенные аналоги обычных аминов, до сих пор остаются мало изученными веществами. Несмотря на превосходящую силу данных оснований, по сравнению с обычными аминами, сведения о них в большинстве случаев ограничиваются синтезом различных производных, практически не затрагивая при этом сам механизм данного процесса. Интерес к ним обусловлен хелатирующей способностью данных протоноакцепторов благодаря наличию двух основных центров.

Ранее нами были изучены протолитические свойства различных диаминов в особенности таких, как этилендиамин (a), 2,3-диаминобутан (b), гексаметилендиамин (c).



a b c

В связи с этим нам представлялось интересным расширить класс исследуемых диаминов и исследовать межмолекулярную реакцию протонного переноса I с диамином циклической структуры посредством метода ЭПР-спектроскопии и спинового зонда. В нашем случае для исследования был выбран триэтилендиамин (ТЭДА) – 1,4-диазабицикло [2.2.2] октан (DABCO), структура которого представлена ниже.

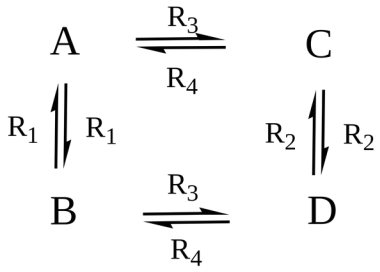


1,4-диазабицикло [2.2.2] октан

2.1 ЭПР-спектроскопия межмолекулярного протонного переноса к триэтилендиамину

Ранее нами, с помощью спинового зонда семихинонного типа и метода ЭПР-спектроскопии, были исследованы протолитические свойства аминов различного строения [21]. Интерес к протолитической реакционной способности аминов высшего ряда обусловлен тем, что они, помимо азотного основного центра, содержат длинные алифатические заместители, придающие указанным протоноакцепторам автосольватирующие свойства за счет суммарных вандер-вальсовских взаимодействий.

Для описания динамических процессов наблюдаемых в спектрах ЭПР стабильных радикалов вызывающих уширение линий наиболее удобным представляется использование модифицированного уравнения Блоха, которое применимо для широкого круга процессов во всем диапазоне скоростей – от самых «медленных» до предельно «быстрых» [34]. Использование спинового зонда – стабильного семихинонного радикала 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксила совместно с методом ЭПР-спектроскопии позволяет получать уникальную кинетическую информацию о различных протолитических процессах в неводных растворах различных протоноакцепторов, которые с учетом внутримолекулярных процессов в радикале можно описать следующей схемой [24]:



(41)

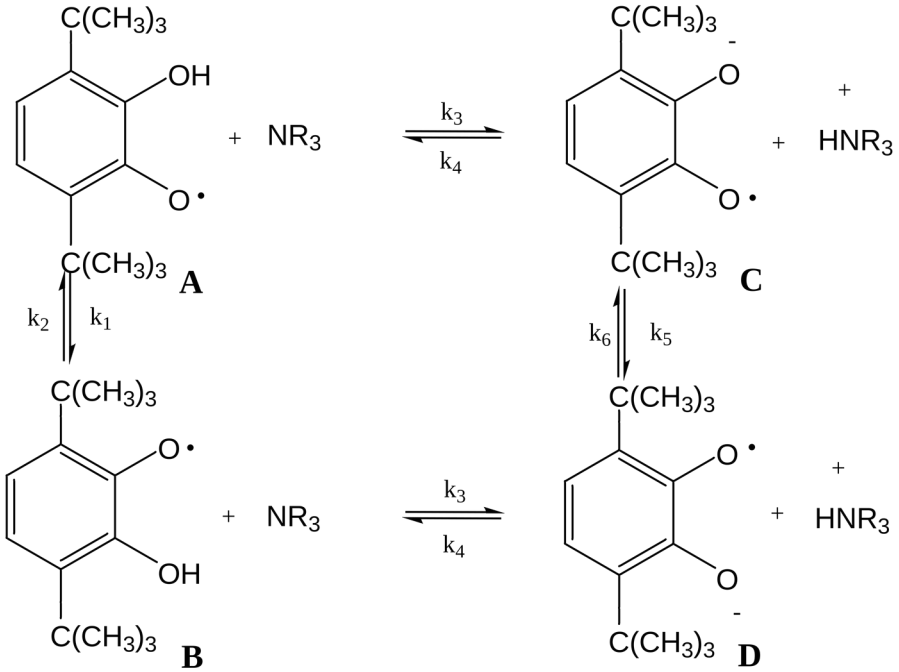


$$\left\langle \bar{G} \right\rangle = \left\langle \bar{G}_A \right\rangle + \left\langle \bar{G}_B \right\rangle + \left\langle \bar{G}_C \right\rangle + \left\langle \bar{G}_D \right\rangle \tag{42}$$

Сигнал поглощения ЭПР выражается мнимой частью G:

$$I(\omega) \propto \mathrm{Im}(G) \tag{43}$$

Очень часто в спектрах ЭПР семихинонных радикалов проявляется динамика, характерная для различных внутримолекулярных и межмолекулярных процессов. Схему межмолекулярного протонного переноса от 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксила к различным аминам, с учетом таутомерных превращений, можно представить следующим образом:



(44)

в которой частицы A, B, C и D представляют различные спектральные формы радикалов с соответствующими магнитно-резонансными параметрами. Процесс A ⇌ B представляет собой таутомерию в нейтральном радикале со скоростями R_1 и R_2, C ⇌ D является катионотропией в ионной паре с соответствующим анион-радикалом, со скоростями R_5 и R_6, а процессы A ⇌

C (B $\rightleftharpoons$ D) отражают суммарный процесс двухканальной реакции межмолекулярного протонного переноса со скоростями R_3 и R_4.

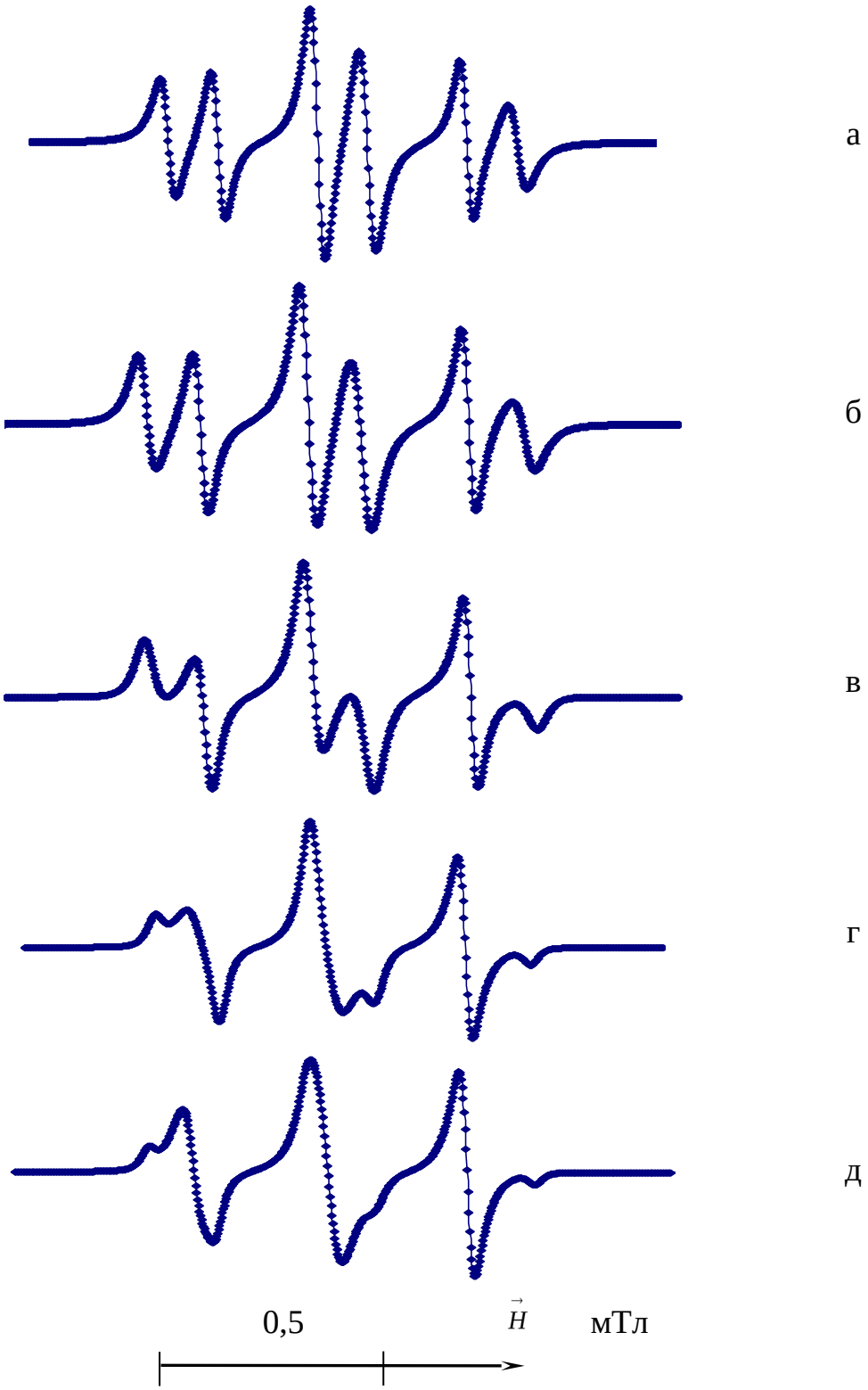
Для моделирования реакции межмолекулярного протонного переноса необходимо знание всех магнитно-резонансных параметров частиц A (B) и C (D) и их взаимное расположение в магнитном поле. Такие параметры были получены ранее из многочисленных экспериментальных спектральных данных [35]. Спектр ЭПР нейтрального радикала I A представляет собой триплет дублетов с константами СТВ равными a_H = 0,392 мТл и a_H^{OH} = 0,162 мТл соответственно. При отрыве протона от радикала I A образуется контактная ионная пара семихинонного анион-радикала I C с аминиевым катионом спектр ЭПР которой представляет собой триплет, с соотношением интенсивностей линий СТС 1:2:1 и константой СТВ равной a_H = 0,335 мТл.

Для оценки наблюдаемых спектральных изменений радикала I, была использована ранее разработанная программа на алгоритмическом языке фортран, в основе которой лежат уравнения (42 - 43) [6]. Выходные данные помимо теоретического спектра представлены кинетическими и термодинамическими характеристиками реакции. Изменением начальных скоростей процесса добиваются наилучшего совпадения теоретического спектра ЭПР радикала с экспериментальным, тем самым, определяя реальные кинетические параметры реакции (44). Разработанная программа также включает в себя статистическую обработку полученных данных по методу наименьших квадратов.

На рисунке 11, приведены экспериментальные и теоретические спектры ЭПР системы 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил – 1,4-диазабицикло [2.2.2] октан в растворе толуола.

Полученные с помощью программы кинетические и термодинамические параметры протонного переноса системы радикал I – ТЭДА – толуол представлены в таблице 9, здесь же представлены параметры для диэтиламина и для ранее исследованных аминов полученные аналогичным образом [7].

Как видно из приведенных в таблице 9 данных, кинетические параметры прямой реакции, полученные из теоретических ЭПР спектров, относятся к области «медленного» обмена, что не позволяет использовать в данном случае стандартную методику, которая может быть использована только для случая «промежуточного» обмена [13]. Сопоставление кинетических параметров протонного переноса для диэтиламина с данными полученными для высших аминов также позволяет сделать вывод о том, что в отличие от протонного обмена скорость протонного переноса очень сильно зависит от величины алкильных заместителей исследуемых аминов.



а) 293, б) 279, в) 262, г) 247, д) 238

--- − экспериментальный спектр, ♦♦♦ − теоретический спектр

Рисунок 11. Спектры ЭПР системы радикал I – 1,4-диазабицикло [2.2.2] октан, [ТЭДА] = 0,01 моль/л, при температурах, К. Растворитель – толуол

Таблица 9

Кинетические и термодинамические параметры протонного переноса от 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила к аминам

Амин	K_p(293K) л/моль	-ΔH кДж/моль	k_1(293K) л/моль·с	E_1 кДж/моль	k_{-1}(293K) $с^{-1}$	E_{-1} кДж/моль
ДЭА	1,6	25,1±2,0	$(1,2±0,8)·10^8$	12,9±2,0	$(8,2±0,8)·10^7$	38,0±2,0
ДДДА	$(2,7±1,1)·10^{-2}$	1,9±0,3	$(1,6±0,8)·10^5$	30,2±0,6	$(6,0±0,4)·10^7$	31,2±0,7
ДДА	$(1,7±1,1)·10^{-1}$	6,9±0,3	$(3,4±0,3)·10^5$	27,5±0,7	$(7,0±0,3)·10^7$	35,5±0,8
ТЭДА	$(4,7±1,1)·10^{-2}$	1,9±0,3	$(1,1±0,3)·10^5$	34,2±0,6	$(8,1±0,4)·10^7$	31,2±0,7
ГМДА	$(8,7±1,1)·10^{-1}$	2,9±0,3	$(4,4±0,4)·10^5$	17,5±0,5	$(6,2±0,3)·10^7$	39,5±0,8

Низкие параметры протонного переноса для диаминов сопоставимы с аналогичными параметрами для высших аминов, что, по-видимому, связано с аналогичными механизмами протонного переноса для данных типов аминов, однако данное утверждение требует дальнейшей тщательной проверки. Катионотропия в ионной паре семихинонного анион-радикала с аммониевыми катионами сопровождается характерными изменениями в СТС спектра ЭПР системы, подробно описанными в работе [21]. Следует лишь отметить, что в ионных парах 3,6-ди-трет.бутил-ортосемихинона с массивными, по сравнением с диэтиламмониевым, катионами имеет место замедленная таутомерия, сопровождающаяся появлением в спектре ЭПР системы характерной картины «медленного» обмена, т.е. дублета дублетов от «замороженной» таутомерной формы ион-радикальной аммониевой соли.

Кинетические параметры катионотропии C $\rightleftharpoons$ C' полученные из симулированных спектров I C с додециламмониевым катионом представлены в таблице 10 [46].

Как видно из таблицы 10 представленная методика корректно отражает кинетические характеристики катионотропии в ионных парах семихинонного радикала и может быть с успехом заменить существующую методику расчета.

Таблица 10

Кинетические параметры катионотропии в ионных парах 3,6-ди-трет.бутил-ортосемихинона с алкиламмониевыми катионами. Растворитель – толуол

Амин	$\nu_{обм}$(213 K), $с^{-1}$	ν_o, $с^{-1}$	E_a, кДж/моль
Додециламин	$(1,5±0,1)·10^6$	$(5,2±0,1)·10^{11}$	12,6±0,4

Тетрадециламин	$(3,5\pm0,1)\cdot10^{6}$	$(4,2\pm0,1)\cdot10^{11}$	9,6±0,4
Триэтилендиамин	$(4,6\pm0,1)\cdot10^{6}$	$(3,2\pm0,1)\cdot10^{11}$	10,4±0,4

Таким образом с помощью разработанного программного обеспечения для кислого спинового зонда на основе 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила ЭПР-спектроскопически оценены константы скорости протонного переноса с некоторыми высшими алифатическими аминами, которые зависят от длины углеводородной цепи амина.

2.2 Квантово-химические исследования межмолекулярного протонного переноса к триэтилендиамину

Для оценки энергетических и структурных факторов, сопровождающих протолиз семихинонных радикалов, были проведены соответствующие квантово-химические расчеты, максимально приближенные к ранее изученным экспериментальным системам, однако, без учета влияния на реакцию сольватационных свойств жидкой среды [36].

На рисунке 12 показано, что при квантово-химических расчетах, осуществленных путем варьирования расстояния от кислого протона радикала до основного центра триэтилендиамина, на энергетической кривой фиксируются две потенциальные ямы.

Первая из них, фиксируемая при R_{HN} = 1,1 Å соответствует ионной паре или ионному КВС типа С, вторая, менее глубокая яма, проявляющаяся при увеличении масштаба графика, обнаруживается при R_{HN} = 1,9Å.

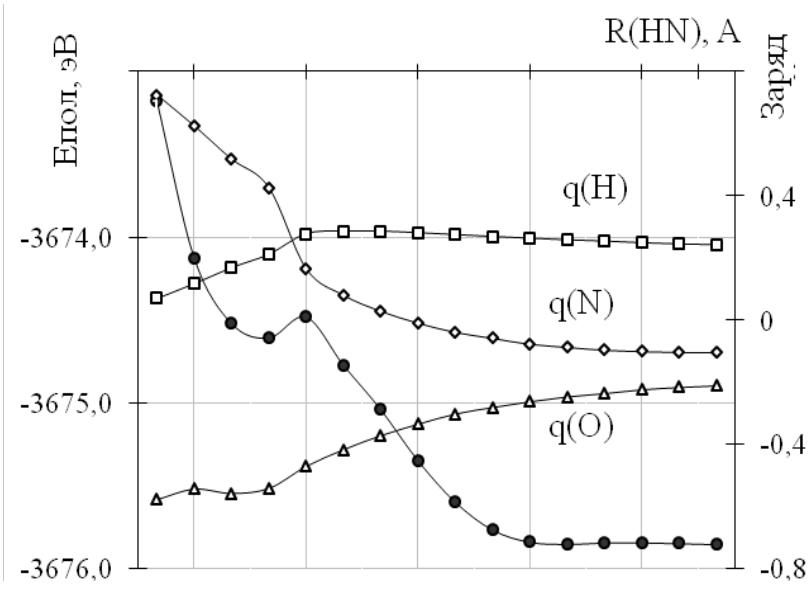


Рисунок 12. Профиль ППЭ и зарядовая динамика на реперных атомах в системе радикал I – триэтилендиамин, при варьировании расстояния HN

Характер изменения заряда на главных атомах рассматриваемой реакционной пары, как видно из рисунка 12, подтверждает наше предположение о первичности окислительно-восстановительного элементарного акта протолитической реакции, т.е. о правомочности схемы протонного переноса (44).

Обращает на себя внимание тот факт, что в отличие от ранее изученных систем, например хлористый водород – аммиак и т.д., на зарядовых динамиках в реакционных парах семихинонных радикалов с триэтилендиамином имеют место достаточно резкие изломы. Например, как видно из рисунка 13, в области образования ионной пары 3,6-ди-трет.бутилортосемихинона с триэтилендиаммониевым катионом, при R_{HN} = 1,1 – 1,2Å, наблюдается скачкообразное повышение положительного заряда на атоме азота основания.

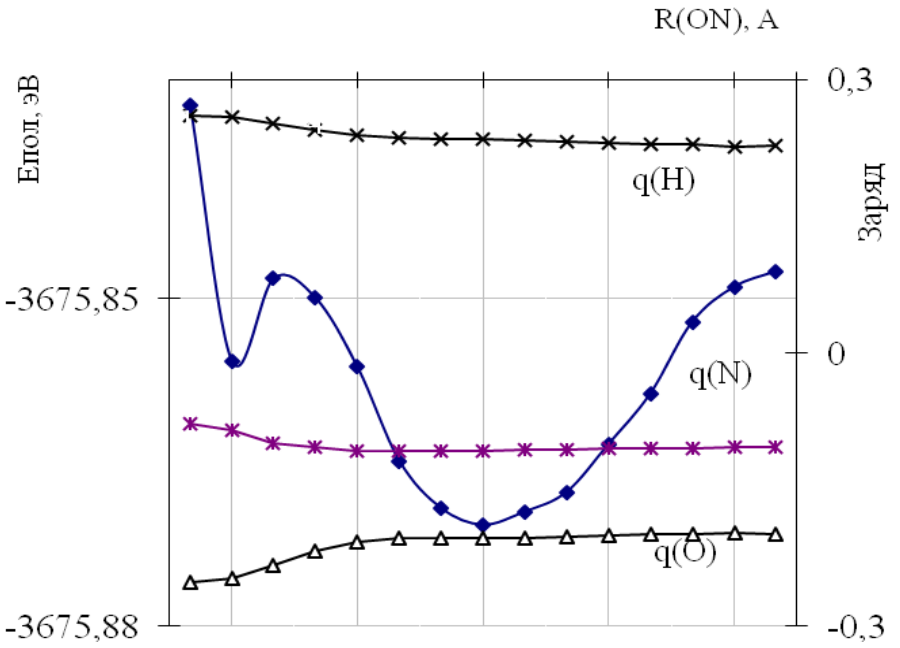
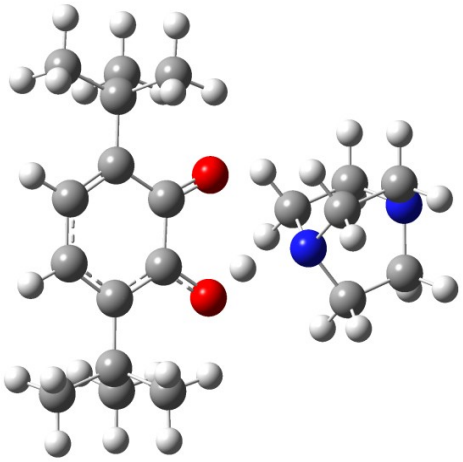


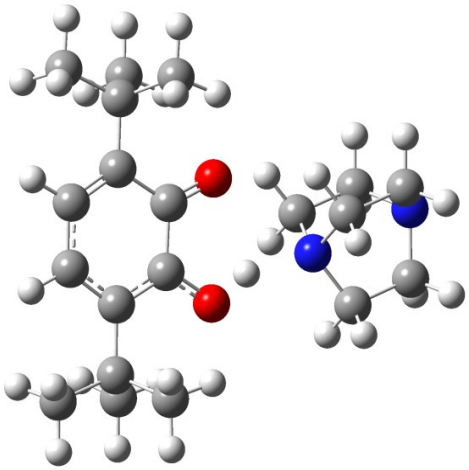
Рисунок 13. Зависимость полной энергии молекулярного КВС I с триэтилендиамином от длины водородного мостика OH…N

Данный факт может быть интерпретирован в пользу совершения одноэлектронного переноса с донора на семихинонный радикал. Характерное уменьшение положительного заряда на атоме водорода, по мере приближения его к основному центру, также может быть интерпретировано в рамках этой же модели.

Квантово-химические расчеты, проводимые методом ab-initio с помощью программного пакета «Gaussian 09» в базисе STO-3G показали, что МКВС, в котором семихинонный радикал взаимодействует с одним атомом азота, более устойчив, чем ИКВС (рисунок 14).



ИКВС
E(UHF) =
-1022.43669916 a.u.



МКВС
E(UHF) =
-1022.61664047 a.u.

Рисунок 14. Модельные комплексы 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с триметилендиамином

Переструктуризация ИКВС в МКВС возможна при нагревании системы, что как видно из спектров ЭПР произошло и в нашем случае, так как вышеуказанная сверхтонкая структура спектра ЭПР радикала была зарегистрирована после сильного нагревания системы, и далее практически не менялась с температурой (рисунок 14).

Ароматические амины обладают менее выраженными основными свойствами. Так, в случае с n-фенилендиамином исследовать реакцию протонного обмена не представлялось возможным в связи с высокой реакционной способностью последнего, ведущей к гибели радикала.

Для диамина, имеющего в молекуле два ароматических кольца, такого как бензидин, уже наблюдается обменное уширение линий СТС спектра ЭПР радикала, но из-за небольшой основности и ограниченной растворимости диамина в используемых растворителях определение кинетических характеристик не представляется возможным. При исследовании реакций протонного обмена в системе I – п-метилендианилин – диоксан удалось определить удельную скорость и активационный барьер процесса: $k_{обм}$(293 K) =2,08·10^7 л/моль·с; $k^0_{обм}$ = 5,44·10^7 л/моль·с; $E_{акт}$ = 2,3±0,5 кДж/моль. Таким образом, ароматические диамины, так же как и аналогичные ароматические амины, проявляют слабые кислотно-основные свойства, в связи с этим определение кинетических характеристик процесса межмолекулярного протонного обмена в неводных средах с использованием в качестве спинового зонда 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила в большинстве случаев с указанными аминами несколько затруднено [41].

Заключение

В настоящее время спиновые зонды на базе стабильных нитроксильных радикалов имеют широкое применение в различных областях фундаментальной химии, физики, биологии и медицины. В первую очередь это относится к имидазолиновым нитроксильным радикалам, которые используются как спиновые pH-зонды (СО РАН, Новосибирск). Разработанные в лаборатории Радиоспектроскопии Карагандинского государственного университета спиновые зонды семихинонного типа позволяют получить качественно новую информацию о скоростях быстропротекающих протолитических реакций в растворах разнообразных органических соединений кислотно-основного типа.

Отличительной особенностью некоторых типов ортосемихинонных радикалов, используемых в данной работе, является высокая внутримолекулярная подвижность в них атома водорода, которая обуславливает таутомерию и двойственную протолитическую способность парамагнитных протонодоноров.

На основе физико-химических исследований, проведенных методами динамической ЭПР-спектроскопии, современной квантовой и компьютерной химии получены новые экспериментальные и теоретические данные в области протолитической реакционной способности органических оснований различного строения в неводных средах.

В последние десятилетия достигнут значительный прогресс, с одной стороны, в развитии теоретических методов квантовой механики, в особенности теории функционала плотности и вычислительных методов на их основе, с другой стороны, в оценке качества квантовых моделей применительно к решению отдельных задач. Поэтому актуальным стало использование не полуэмпирических квантовых методов, а более последовательных методов – ab initio и функционала плотности.

Квантово-химические расчеты позволяют получать много полезной информации о реакционной способности органических соединений, которая представляет интерес для специалистов в области тонкого органического синтеза и физической органической химии. Это прежде всего индексы реакционной способности. В некоторых случаях они дают возможность определить направление реакции, а иногда и выход конечных продуктов. Более детальную информацию о механизме реакции удается получить на основе расчетов тепловых эффектов и энергий активации.

Впервые, методом ЭПР-спектроскопии спинового зонда, исследованы кинетические параметры межмолекулярной реакции быстрого протонного переноса 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с диаминами различного строения.

Показано, что скорость межмолекулярного протонного переноса зависит от длины углеводородной цепи в алифатических аминах, а скорость межмолекулярного протонного обмена определяется временем жизни

реакционного интермедиата – циклического комплекса за счет водородных связей. Длина алифатической цепи амина оказывает заметное влияние на активационный барьер катионотропии.

Установлено, что введение второй аминогруппы в алифатических NH-кислотах не увеличивает скорость межмолекулярного протонного переноса несмотря на то, что приводит к повышению скорости межмолекулярного протонного обмена в исследуемых системах.

Впервые ЭПР-спектроскопически показано, что в системе 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил – триметилендиамин, в среде толуола, образуется стабильный межмолекулярный комплекс хелатного строения, структура которого доказана нами методами квантовой химии.

ЭПР-спектроскопическими экспериментами в диоксане, нитробензоле и в вазелиновом масле показано влияние сольватационных, поляризационных и динамических свойств органической среды на кинетику быстрого протонного обмена в исследуемых системах. Обнаружено, что структура активированного комплекса протолитической реакции I с алифатическими диаминами и циклическими аминами является менее поляризуемой, чем исходных реагентов.

Методом ab-initio, с применением базиса STO-3G, исследованы электронные структуры различных модельных комплексов 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с триметилендиамином. Квантово-химически установлено, что четырехцентровой интермедиат – циклический комплекс за счет водородных связей обладает наибольшей термодинамической стабильностью, по сравнению с другими структурными образованиями в рассматриваемой модельной системе. Квантово-химические исследования, свидетельствующие об изменения зарядовых характеристик на атомах реакционной пары, также подтверждают предположение о первичности окислительно-восстановительного элементарного акта протолитической реакции, т.е. о правомочности схемы протонного переноса.

Квантово-химические расчеты, также показали, что интермедиат, в котором семихинонный радикал взаимодействует с одним атомом азота, в некоторой степени более устойчив, чем интермедиат, в котором происходит взаимодействие с двумя атомами азота триметилендиамина.

Цели и задачи поставленные в дипломной работе полностью выполнены. Для решения поставленных задач были использованы современные компьютерные технологии, позволяющие провести на корректном уровне интерпретацию экспериментальных ЭПР-спектроскопических измерений по кинетике и термодинамике протолитических свойств стабильных семихинонных радикалов, выполняющих также функции специфических спиновых зондов. ЭПР-спектроскопические исследования проводились на радиоспектрометре «РЭ-1306», снабженном системой термостатирования образцов в которой используется жидкий азот. Для интерпретации спектров ЭПР применялись собственные программные разработки на алгоритмическом языке Фортран с использованием программного пакета «PGI Visual Fortran» (США), а также программная продукция «WinEPR»

фирмы «Bruker» (Германия). Квантово-химические расчеты проводились по лицензионной программе «Gaussian-09W» (США), а также с привлечением фирменных программных продукций «HyperChem» и «CambridgeSoft». В результате проведенных систематических исследований изучены кинетика и механизм межмолекулярной реакции протонного переноса между спиновым зондом I алифатическими аминами и диаминами различного строения в неводных средах. Установлено влияние физико-химических свойств растворителя на кинетику межмолекулярного протонного переноса с данными органическими основаниями.

Высокий научный уровень работы обеспечивается применением современных методов исследования – метода ЭПР-спектроскопии и методов квантовой химии. Результаты дипломной работы могут быть использованы в различных областях химических наук – физической и органической химии при теоретических и практических исследованиях механизмов реакций, а также при планировании тонкого органического синтеза.

Список использованной литературы

1. Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications, J.Wiley, 2007. –P.80–87.
2. Bender C.J., Berliner L.I. Computational and Instrumental Methods in EPR, in Biological Magnetic Resonance, Vol.25, Springer Verlag, 2006. –P.60–65.
3. Schlick S. Advanced ESR Methods in Polimer Reseach, J.Wiley, 2006. -P.80–110.
4. Berliner L.J., In Vivo EPR: Theory and Applications, in Biological Magnetic Resonance, Vol.18, Springer Verlag, 2003. –P.3–50.
5. Kawamuri A., Yamauci J., Ohta H., EPR in the 21 Century, Elsevier Science, 2002. –P.48–67.
6. Saifutdinov R.G., Lanina L.I., Vakulskaya T.I., Voronkov M.G., Electron Paramagnetic Resonance in Biochemistry and Medicine, Springer Verlag, 2001. –P.110–150.
7. Shweiger A., Jeschke G. Principes of Pulse Electron Paramagnetic Масалимов А.С., Никольский С.Н., Стадник И.Л. ЭПР-спектроскопия реакций протонного обмена первичных и вторичных аминов // Ежегодник обзорных статей ученых химиков под ред. проф. З.А. Мансурова: «Химия и химическая технология. Современные проблемы».- Алматы, 2005. – С.49-74.
8. David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
9. Вертц Д., Болтон Д. Теория и практическое приложение метода ЭПР. – М: Мир, 1975. – С.207.
10. Методы исследования быстрых реакций, под ред. Г.Хеммиса, - М.: Мир, - 1977. –С.716.
11. Никольский С.Н. Симуляция спектров ЭПР 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила в протолитических процессах // Вестник КазНУ, сер. хим. - 2007. - № 1(45). – С. 340-345.
12. Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. Исследование методом ЭПР протонного переноса от 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила к первичным и вторичным аминам // Изв. АН СССР, сер. хим. -1977. -С.767.
13. Atkins, P.W. and de Paula, J. Physical chemistry, Oxford University Press, W.H. Freeman & Co, 2006. - P.1097.
14. Krishtalik L.I. The mechanism of the proton transfer // Biochimica and Biophysica Acta. - 2000, -Vol.1458. - P.6-27.
15. Jarchewski A., Hubbard C.D. A review of proton transfer reactions between various carbon-acids and amine bases in aprotic solvents // Journal of Molecular Structure, 2003. –Vol. 649. – P. 287-307.
16. Kling M.F., Vrakling M.J. Attosecond Electron dynamics // Annual Review of Physical Chemistry. -2008. -Vol.59. - P. 463 - 492.

17. V.Sundstrom, Femtobiology // Annual Reviev of Physical Chemistry. -2008. -Vol.59. -P.53-77.

18. Lund A., Shiotani M., Principles and Applications of Electron Spin Resonance, Springer Verlag, 2008. –P.110–117.

19. Hemminga M.A., Berliner L.J. ESR Spectroscopy in Membrane Biophysics, in Biological Magnetic Resonance, Vol.27, Springer Verlag, 2007. - P. 340.

20. Rieger P. Electron Spin Resonance: Analysis and Interpretation, RSC, Royal Society of Chemistry, 2007. –P.173.

21. Методы исследования быстрых реакций, под ред. Г.Хеммиса, - М.: Мир, - 1977. –С.716.

22. Resonance, Oxford University Press, 2001. – P.105–147.

23. Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Белостоцкая И.С., Ершов В.В. Внутримолекулярный обмен водорода в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле // Доклады АН СССР. -1973. Т.210. -С.361.

24. Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. Исследование протонного переноса от 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила к триэтиламину методом ЭПР // Изв. АН СССР, сер. хим. -1974. - №10. -С.2213.

25. Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Мулдахметов З.М. Кислотно-основные свойства семихинонных радикалов // Теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и строения вещества: сб. науч. тр., - Караганда, 1982. - С.26.

26. Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. Перенос протона от 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила к третичным аминам // Изв. АН СССР, сер.хим. -1976. - С.190.

27. Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. Внутримолекулярная миграция водородной связи в 3,6-ди-трет.бутилортосемихиноне с алкиламмониевыми катионами // Изв. АН СССР, сер. хим. -1976. - С.193.

28. Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И., Исследование методом ЭПР протонного переноса от 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила к первичным и вторичным аминам // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1977. -С.767.

29. Масалимов А.С., Никольский С.Н., Абдыкаримова А.П., Прокофьев А.И., Мулдахметов З.М., Исследование методом ЭПР кинетики протонного переноса к тебаину // Изв. АН Каз.ССР, сер.хим. -1989. - № 2. -С. 15-18.

30. Масалимов А.С., Никольский С.Н., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Мулдахметов З.М. Исследование методом ЭПР протолитической способности семихинонных радикалов // Химическая физика. -1987. -Т.6, №11, -С. 1502.

31. Масалимов А.С., Прокофьев А.И. Кинетика протонного обмена между семихинонными радикалами и NH-кислотами // Известия Российской АН, сер. хим. -1992. - №11. -С.2505.

32. Fischer H. Rapid proton exchange of the free radical CH_2OH as studied by ESR // Mol. Phys. -1965. -Vol. 9. -P.149.

33. Neta P. Application of Radiation Techniques to the study of Organic Radicals // Adv. Phys. Org. Chem. -1975. - Vol.12. - P.223.

34. Дэвис Д., Перрет М. Свободные радикалы в органическом синтезе. - М.:

35. Храмцов В.В., Вайнер Л.М. Реакции переноса протона в свободных радикалах. Спиновые pH-зонды // Успехи химии. – 1988. – Т.57, вып.9. – С.1440.

36. Володарский Л.Б., Григорьев И.А., Диканов С.А., Резников В.А., Шукин В.И. Имидазолиновые радикалы. – Новосибирск: Наука, 1988. – С.154.

37. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. – М: Химия, 1973. - С.338.

38. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. – М: Наука, 1976. – С.24.

39. Метод спиновых меток. Теория и применение. Под ред. Л. Берлинера. – М.: Мир, 1979. – С.64.

40. Нонхибел Д., Уолтон Д. Химия свободных радикалов. – М.: Мир, 1977. – С.211.

41. Вертц Д., Болтон Д. Теория и практическое приложение метода ЭПР. – М: Мир, 1975. – С.207.

42. Белл Р. Протон в химии. -М.: Мир, 1977. -С.382.

43. Бродский А.И. Роль водородных связей в процессах переноса протонов, в кн.: «Водородная связь», - М.: Наука, 1964. -С.115.

44. Соколов Н.Д. Динамика водородной связи, в кн.: «Водородная связь», М.: Наука, 1981. -С.6.

45. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. - М.: Мир, 1970. - С. 266.

46. Никольский С.Н. Симуляция спектров ЭПР 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила в реакции межмолекулярного протонного переноса // Вестник КарГУ, сер. хим. - 2006. - № 2(42). – С. 4-9.

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

48. Никольский С.Н. Симуляция спектров ЭПР внутримолекулярного переноса протона в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле // Вестник КарГУ, сер. хим. - 2006. - № 1(41). – с. 17-20.

49. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. - М.: Мир, 1991. - 763 с..

50. Масалимов А.С., Стадник И.Л., Никольский С.Н. ЭПР-спектроскопия реакций протонного обмена первичных и вторичных аминов // Химия и химическая технология. Современные проблемы: Ежегодник обзорных статей ученых химиков под ред. проф. З.А. Мансурова. - Алматы, 2005. - С.49-74.

51. Foresman J.B. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods – Gaussian, Inc, 1996. – 300 с.

52. Кларк Т. Компьютерная химия. - М.: Мир, 1990. - С. 115.

53. Никольский С.Н., Масалимов А.С. Таутомерные и протолитические процессы в растворах семихинонных радикалов // Известия КГТУ им. И.Раззакова. - 2009. - №19. - С.270-275.

54. Стадник И.Л., Никольский С.Н., Масалимов А.С. ЭПР-спектроскопия протолитических свойств некоторых высших аминов // Вестник КарГУ, сер. хим. - 2004. - №3 (35). - С.37-41.

55. Стадник И.Л., Никольский С.Н., Масалимов А.С. Протолитические реакции некоторых диаминов в неводных средах // Вестник КарГУ, серия хим. - 2005. - №4 (40). - С.22-26.

Приложение

Программа расчет константы скорости протонного переноса с учетом водородотропии в 34,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле

```
!       program for a-b-c-d type

        module esrdata
                use dfwin
                real(8) wstart
                real(8) finish
        real(8) cacid
!       cacid - концентрация кислоты
          integer(4) np
                integer(4) npset1
!       npset - количество точек в экспериментальном спектре ЭПР
                integer(4) noset
!       noset - количество рассчитываемых спектров ЭПР
                integer(4) nesr
!       nesr - номер рассчитываемого спектра ЭПР
                integer(4), parameter, public::NVMAX = 10000
!       NVMAX - максимальная размерность массивов для значений функции и аргумента
                character(100) title
                character(100) task
        real(8) deltaw(NVMAX)
        real(8) dy(NVMAX)
        real(8) dy11(NVMAX)
        real(8) dy12(NVMAX)
        real(8) dy13(NVMAX)
        real(8) dy14(NVMAX)
        real(8) dy15(NVMAX)
        real(8) dy16(NVMAX)
        real(8) dy17(NVMAX)
        real(8) dy18(NVMAX)
                real(8) dy19(NVMAX)
        real(8) dy20(NVMAX)
        real(8) dy21(NVMAX)
        real(8) dy22(NVMAX)
        real(8) dy23(NVMAX)
        real(8) dy24(NVMAX)
        real(8) dy25(NVMAX)
        real(8) dy26(NVMAX)
        real(8) dy27(NVMAX)
        real(8) dy28(NVMAX)
```

```
            real(8) dy29(NVMAX)
            real(8) dy30(NVMAX)
          end module esrdata

!       4 скорости
!       расчет скорости протонного обмена с учетом водородотропии
!       сопоставление теоретического спектра с экспериментальным
!       с расчетом активационных параметров реакции по уравнению Эйринга
!        program teortropexchansr1_abcd_2005_05
        subroutine sr1_teor_exp_trop_exchange_abcd_4__07_2013()
        use  esrdata
            implicit real*8(a-h,o-z)
        character(15) filesn,filesl
        character(100) title1,title2
        dimension crate1(10),crate2(10),tempcd(10),aefe(10),ai1(10),ai2(10),ah0(10)
        call sr1_teor_exchange_abcd_4_04_13()
!       cm - пересчетный масштабный множитель
!       cacid - концентрация кислоты
!       tempcd - температура в K
!       nf - число входных файлов
!       filesn - исходный файл теоретического спектра
!       filesl - конечный файл теоретического спектра
            close(10)
            close(24)
            close(18)
         call sr1_teor_exchange_mms_01_2008()
!       подпрограмма sr1_teor_exchange_mms_01_2008
!       расчета кинетических параметров протонного обмена из теоретических
спектров
   31   format(i4)
   32   format(2a15)
   34   format(a100)
   35   format(2f10.5)
   36   format(6f10.5)
        end

!      программа exchanmms обработки теоретических спектров
!      протонного обмена для семихинонного радикала СР 1
!       с расчетом активационных параметров реакции по уравнению Эйринга
       subroutine exchanmms03(ns,cacid,title,task,coeftk,coefm)
       implicit real*8(a-h,o-z)
       dimension a0(20),aef(20),t(20),fexch(20),cexch(20),  &
       tempk(20),tempc(20),x(20),y(20),y2(20),ycal(20),ddif(20),fexhan(20)
       character(80)  title,task
       open(14,file='004')
```

```
      open(13,file='02')
    1  format(a80)
      write(13,2)
    2  format(5x,'программа exchanmms 03 2005 march variant 05 26.03.2005'/3x
&
      /'обработки теоретических спектров протонного обмена'/      &
!     'с расчетом активационных параметров реакции по уравнению Эйринга' /
&
      5x,'для семихинонного радикала CP 1'2x                    &
           'по методу наименьших квадратов'/)
      m=10
    3  format(i4)              !m - число рассчитываемых температур
      write(13,4) ns
    4  format(5x,'число рассчитываемых спектров',i4)
      write (13,1) task
      write (13,1) title
      write (13,8) cacid   ! концентрация кислоты
    5  format(3f10.3)
      read (14,66) (aef(i),tempk(i),i=1,ns)
      write (13,60)
    6  format(3f10.5)
   66   format(2f10.5)
    7  format(f15.5)
    8  format(5x,'концентрация кислоты =',f10.5' моль/л'/)
   11   format(20x,2f15.2)
      gammae=6.24d6
           do i=1,ns
           a0(i)=1.953-1.125d-3*tempk(i)
        end do
           do i=1,ns
      tempc(i)=tempk(i)-273.15
           fexch(i)=gammae*a0(i)*sqrt(1.-(aef(i)/a0(i))**2)
           cexch(i)=4*fexch(i)/cacid
      x(i)=1./tempk(i)
           y(i)=log10(cexch(i))
              y2(i)=log10(cexch(i)/tempk(i))
       end do
      write (13,61) (a0(i),aef(i),fexch(i),tempk(i),tempc(i),i=1,ns)
           call mms(tempk,fexch,ns,var,slop,dslop,yint,dyint,ycal,ddif)
           t(1)=280.
           do i=1,m-1
           t(i+1)=t(i)+10.
       end do
           do i=1,m
      fexhan(i)=yint+slop*t(i)
```

```
      end do
      call mms(x,y,ns,var,slop,dslop,yint,dyint,ycal,ddif)
      ea2=-19.1471d-3*slop     ! энергия активации в кдж/моль
      dea2=-19.1471d-3*dslop  ! ошибка в энергии активации
      ea02=-4.576d-3*slop      ! энергия активации в ккал/моль
      cexchange=yint+slop/293.
      cexchange293=10.**cexchange  ! константа скорости обмена при 293K
      cexchange00=10.**yint            ! предэкспоненциальный множитель k0
      call mms(x,y2,ns,var,slop,dslop,yint,dyint,ycal,ddif)
      write(13,96) var,slop,dslop,yint,dyint
      write(13,97)
      write(13,98)(tempk(i),x(i),cexch(i),y(i),ycal(i),ddif(i),i=1,ns)
      write(13,99) ea2,dea2
      write(13,120) cexchange293
      write(13,122) cexchange00
!     расчет свободной энергии активации
      deltaga=19.1471e-3*293.15*(10.319 + log10(1/293.15) -
log10(cexchange293))
      call mms(x,y2,ns,var,slop,dslop,yint,dyint,ycal,ddif)
      ha2=-19.1471d-3*slop     ! энтальпия активации в кдж/моль
      errha2=-19.1471d-3*dslop  ! ошибка в энтальпии активации
1.0e+3*47.22*4.18)
1.0e+3*(ha2/293.15) - 47.22*4.18)
      deltasa=19.1471*log10(cexchange293/293.15) -
19.1471*log10(1.38e-23/6.6262e-34) + 1.0e+3*(ha2/293.15)
      write(13,123) deltaga
      write(13,124) ha2,errha2
      write(13,125)  deltasa
 17   format(5x,'температурный коэффициент =', f10.4)
 18   format(5x,'коэффициент пересчета в эрстеды =', f10.4)
 60   format(6x,'a 0',5x,'a
эффект',7x,'частота',3x,'температура',3x,'температура',/, &
      30x,'обмена',10x,'K',10x,'C'/)
 61   format(f10.3,1x,f10.3,f18.4,f10.2,f10.2)
 95   format(2f10.5,e10.5,f10.5)
 96   format(/,3x,'квадрат стандартной ошибки ',e10.3,/,5x,'тангенс альфа'   &
      ,4x,f15.4,3x,'стандартное отклонение ',f10.4,/,3x,              &
      'точка пересечения с осью y ',e10.3,2x,'стандартное отклонение',  &
      e10.3/)
 97   format(3x,'значение',3x,'значение',3x,'значение',3x,'значение',3x,        &
      'вычисленное',2x,'отклонение',/,5x,'T',10x,'1/T ',7x,'k',10x,'log k',2x,      &
      'значение log k',2x,'log k'/)
 98   format(f10.2,e12.3,e12.3,f10.3,f10.3,f10.3)
 99   format(/3x,'знергия активации ',f10.3,' кдж/моль'               &
      3x,'стандартное отклонение',  f10.3)
```

```
 121   format(3x,'знергия активации ',f10.3, ' ккал/моль')
 120   format(3x,'константа скорости обмена (293K) ',e10.3)
 122   format(3x,'предэкспоненциальный множитель (k 0) ',e10.3)
 123   format(/3x,'свободная знергия активации ',f20.3,' кдж/моль' )
 124   format(/3x,'знтальпия активации ',f10.3,' кдж/моль'                &
       3x,'стандартное отклонение',  f10.3)
 125   format(/3x,'энтропия активации ',f10.3,' дж/моль K' )
 118   format(2e15.5,f10.5)
      end

!     подпрограмма расчета кинетических параметров протонного обмена из
теоретических спектров
!     по задаваемым скоростям обмена
!     изменен 09.07.2013
      subroutine sr1_teor_exchange_mms_01_2008()
      use  esrdata
           implicit real*8(a-h,o-z)
      dimension a0(20),aef(20),t(20),fexch1(20),fexch3(20),cexch(20),  &
      tempk(20),tempc(20),x(20),y(20),ycal(20),ddif(20),fexhan(20)
      open(16,file='003')
      open(17,file='030')
!          030 - выходной файл
      write(17,2)
   2  format(5x,'программа exchange_mms 01 2008 от 09.07.2013'/,5x,          &
      'расчета кинетических параметров протонного обмена для
семихинонного радикала CP 1',/,  &
           5x,'по задаваемым скоростям обмена',2x,'по методу наименьших
квадратов',/,          &
      5x,'сопоставлением теоретического спектра с экспериментальным '/)
      write(17,4) noset
!     noset - число рассчитываемых спектров
      write (17,1) task
      write (17,1) title
      write (17,8) cacid
!     cacid - концентрация кислоты
      read (16,66) (fexch1(i),fexch3(i),i=1,noset)
      read (16,7) (tempk(i),i=1,noset)
      write (17,60)
      gammae=6.24d6
           do i=1,noset
           tempc(i)=tempk(i)-273.15
           cexch(i)=4.*fexch3(i)/cacid
      x(i)=1./tempk(i)
           y(i)=log10(cexch(i))
       end do
```

```
      write (17,61) (tempk(i),tempc(i),fexch3(i),cexch(i),i=1,noset)
      call mms(x,y,noset,var,slop,dslop,yint,dyint,ycal,ddif)
      ea2=-19.1471d-3*slop     ! энергия активации
      dea2=-19.1471d-3*dslop
      ea02=-4.576d-3*slop
      cexchange=yint+slop/293.
      dcexchange=dyint+slop/293.
      cexchange293=10.**cexchange
      dcexchange293=10.**dcexchange
      cexchange00=10.**yint
      dcexchange00=10.**dyint
      write(17,96) var,slop,dslop,yint,dyint
      write(17,97)
      write(17,98)(tempk(i),x(i),cexch(i),y(i),ycal(i),ddif(i),i=1,noset)
      write(17,99) ea2, dea2
      write(17,120) cexchange293, dcexchange293
      write(17,122) cexchange00,  dcexchange00
    1   format(a100)
    3   format(i4)
    4   format(/5x,'число рассчитываемых спектров',i4/)
    5   format(3f10.3)
    6   format(3f10.5)
   66   format(2e10.4)
    7   format(f15.5)
    8   format(/5x, 'концентрация кислоты =',f10.5' моль/л'/)
   11   format(20x,2f15.2)
   17   format(5x,'температурный коэффициент =', f10.4)
   18   format(5x,'коэффициент пересчета в эрстеды =', f10.4)
   60   format(3x,'температура',3x,'температура',9x,'частота',8x,'константа
скорости',/,            &
      8x,'K',12x,'C',15x,'обмена'/)
   61   format(2x,f10.2,3x,f10.2,2x,e18.3,3x,e18.3)
   95   format(2f10.5,e10.5,f10.5)
   96   format(/,3x,'квадрат стандартной ошибки ',e10.3,/,5x,'тангенс альфа'   &
      ,4x,f15.4,3x,'стандартное отклонение ',f10.4,/,3x,              &
      'точка пересечения с осью y ',e10.3,2x,'стандартное отклонение',  &
      e10.3/)
   97   format(3x,'значение',3x,'значение',3x,'значение',3x,'значение',3x,        &
      'вычисленное',2x,'отклонение',/,5x,'T',10x,'1/T ',7x,'k',10x,'log k',2x,      &
      'значение log k',2x,'log k'/)
   98   format(f10.2,e12.3,e12.3,f10.3,f10.3,f10.3)
   99   format(/3x,'знергия активации ',f10.3,' кдж/моль'                &
      3x,'стандартное отклонение',  f10.3)
  120   format(3x,'константа скорости обмена (293K) ',e10.3, 3x,'стандартное
отклонение',  e10.3)
```

```
 122   format(3x,'предэкспоненциальный множитель (k 0) ',e10.3,
3x,'стандартное отклонение',  e10.3)
 118   format(2e15.5,f10.5)
       end

      subroutine mms (x,y,n,vary,slope,dslope,yintr,dyintr,ycalC,DIF)
      implicit real*8(a-h,o-z)
      dimension x(1),y(1),ycalc(1),dif(1)

      sumx=0.d0
      sumy=0.d0
      sumx2=0.d0
      sumxy=0.d0
      sumd2=0.d0
      do   i=1,n
      sumx=sumx+x(i)
      sumy=sumy+y(i)
      sumx2=sumx2+x(i)*x(i)
      sumxy=sumxy+x(i)*y(i)
       end do
      div=n*sumx2-sumx*sumx
      slope=(n*sumxy-sumx*sumy)/div
      yintr=(sumy*sumx2-sumx*sumxy)/div
      do  i=1,n
      dev=slope*x(i)+yintr-y(i)
      sumd2=sumd2+dev*dev
        end do
      vary=sumd2/(n-1)
      dslope=dsqrt(n*vary/div)
      dyintr=dsqrt(sumx2*vary/div)
      do  i=1,n
      ycalc(i)=slope*x(i)+yintr
      dif(i)=y(i)-ycalc(i)
       end do
      return
      end

!      расчет теоретического спектра протонного переноса в СР 1
!      с учетом водородотропии
!      четырехпрыжковая модель
!      program for a-b-c-d type
!      вывод отдельных спектров в файлы для расчета
!      объединены входные файлы 001 и 010
       subroutine sr1_teor_exchange_abcd_4_04_13()
       use dflib
```

```
      use esrdata
            implicit real*8(a-h,o-z)
        complex*16 ga,gb,gc,gd,gg
      dimension s(2),p(2)
      character(30) namefl
      character(15) filesk,filesm
            dimension nps(10),tr(4000)
      data s/-0.5,0.5/,p/1.,1./
      open(18,file='003')
      open(19,file='001')
      open(20,file='020')
      read (19,102) title
      read(19,102)  task
      write(20,102) title
  101   format(2i5)
  102   format(a80)
  103   format(a15)
      read(19,993) nesr
      read(19,2) wstart, finish, wincre, np, noset
    2   format(3f10.4,2i10)
      write(20,55) wstart, finish, wincre, np, noset
   55   format(6x,'start field ='f10.4/6x,'finish field ='f10.4/      &
      6x,'step field = 'f10.4/6x,'np ='i10,4x,'noset ='i10,/)
      read(19,3) ah1,ah2,ah3,widtha
    3   format(4f10.4)
      write(20,4) ah1,ah2,ah3,widtha
    4   format(6x,'a site'//6x,'proton splitting ah1 ='f10.4/                &
      6x,'proton splitting ah2='f10.4,/    &
           6x,'proton splitting ah3='f10.4/6x,'line width ='f10.4)
      read (19,7) bh1,bh2,bh3,widthb
    7   format(4f10.4)
      write(20,8) bh1,bh2,bh3,widthb
    8   format(//6x,'b site'//6x,'proton splitting bh1='f10.4/   &
      6x,'proton splitting bh2='f10.4/6x,'proton splitting bh3='f10.4/      &
            6x,'line width ='f10.4)
      read (19,12) ch1, ch2,ch3,widthc
   12   format(4f10.4)
           write(20,9) ch1,ch2,ch3,widthc
    9   format(//6x,'c site'//6x,'proton splitting ch1='f10.4/    &
           6x,'proton splitting ch2='f10.4/6x,'proton splitting ch3='f10.4/     &
               6x,'line width ='f10.4)
      read (19,25) dh1, dh2,dh3,widthd
   25   format(4f10.4)
      write(20,17) dh1, dh2,dh3, widthd
   17   format(//6x,'d site'//6x,'proton splitting dh1='f10.4/    &
```

```
          6x,'proton splitting dh2='f10.4/6x,'proton splitting dh3='f10.4/     &
              6x,'line width ='f10.4)
              read(19,996)  cacid
!       cacid - концентрация кислоты
!       nset - общее число интервалов  для нахождения экстремумов
!       nps(i) - интервалы для нахождения экстремумов
       do lt=1,noset
       read(19,103)  namefl
       open(21,file=namefl)
       read(19,5) rate1, rate2, rate3, rate4, wincre
    5   format(4e10.4,f10.5)
    6   format(//6x,'reaction rate 1 ='e13.4/                    &
       6x,'reaction rate 2 ='e13.4/6x,'reaction rate 3 ='e13.4/   &
              6x,'reaction rate 4 ='e13.4/)
       r1=rate1/17.60867e6
       r2=rate2/17.60867e6
       r3=rate3/17.60867e6
       r4=rate4/17.60867e6
       ta=widtha*0.866
       tb=widthb*0.866
       tc=widthc*0.866
       td=widthd*0.866
       ra=ta+r1+r3
       rb=tb+r1+r3
       rc=tc+r2+r4
       rd=td+r2+r4
              pa=(r2+r4)/(2*(r1+r2+r3+r4))
       pb=(r2+r4)/(2*(r1+r2+r3+r4))
       pc=(r1+r3)/(2*(r1+r2+r3+r4))
       pd=(r1+r3)/(2*(r1+r2+r3+r4))
       do  i=1,np
       f=i-1
       deltaw(i)=wstart+f*wincre
       dy(i)=0.
              end do
              do  i1=1,2
        do  i2=1,2
       va=s(i1)*ah1+s(i2)*ah2          !+deltag
       vb=s(i1)*bh1+s(i2)*bh2          !+deltag
       vc=s(i1)*ch1+s(i2)*ch2          !-deltag
       vd=s(i1)*dh1+s(i2)*dh2          !-deltag
       do  i3=1,2
              wa=va+s(i3)*ah3
              wb=vb+s(i3)*bh3
       wc=vc-s(i3)*ch3
```

```
              wd=vd-s(i3)*dh3
        dwa=deltaw(1)-wa
        dwb=deltaw(1)-wb
        dwc=deltaw(1)-wc
        dwd=deltaw(1)-wd
        ga=dcmplx(ra,dwa)
        gb=dcmplx(rb,dwb)
        gc=dcmplx(rc,dwc)
        gd=dcmplx(rd,dwd)
          gg=(r4*(r1*gd+r2*gb)*(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)+          &
              (pb*r1*gd+pd*r4*gb+pa*gb*gd)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))/
     &
              ((ga*gb*gd-(r1**2)*gd-r3*r4*gb)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)-
     &
              r4*(r1*gd+r2*gb)*(r1*r3*gd+r2*r3*gb))+                      &
        (r4*(r1*gd+r2*gb)*(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)+          &
              (pb*r1*gd+pd*r4*gb+pa*gb*gd)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))/
     &
              ((ga*gb*gd-(r1**2)*gd-r3*r4*gb)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)-
     &
              r4*(r1*gd+r2*gb)*(r1*r3*gd+r2*r3*gb))*((r1*r3*gd+r3*r2*gb)/     &
              (gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))+
     ((pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)/(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))+&
        (r4*(r1*gd+r2*gb)*(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)+          &
              (pb*r1*gd+pd*r4*gb+pa*gb*gd)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))/
     &
              ((ga*gb*gd-(r1**2)*gd-r3*r4*gb)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)-
     &
              r4*(r1*gd+r2*gb)*(r1*r3*gd+r2*r3*gb))*(r1/gb)+              &
        (r4*(r1*gd+r2*gb)*(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)+          &
              (pb*r1*gd+pd*r4*gb+pa*gb*gd)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))/
     &
              ((ga*gb*gd-(r1**2)*gd-r3*r4*gb)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)-
     &
              r4*(r1*gd+r2*gb)*(r1*r3*gd+r2*r3*gb))*((r1*r3*gd+r3*r2*gb)/     &
              (gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))*(r4/gb)+
     (pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)/(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)*    &
              (r4/gb)+(pb/gb)+                                        &
            (r4*(r1*gd+r2*gb)*(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)+          &
              (pb*r1*gd+pd*r4*gb+pa*gb*gd)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))/
     &
              ((ga*gb*gd-(r1**2)*gd-r3*r4*gb)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)-
     &
              r4*(r1*gd+r2*gb)*(r1*r3*gd+r2*r3*gb))*(r3/gd)+          &
              (r4*(r1*gd+r2*gb)*(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)+          &
```

```
              (pb*r1*gd+pd*r4*gb+pa*gb*gd)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))/
&
              ((ga*gb*gd-(r1**2)*gd-r3*r4*gb)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)-
&
              r4*(r1*gd+r2*gb)*(r1*r3*gd+r2*r3*gb))*(r1*r3*gd+r3*r2*gb)/     &
              (gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)*(r2/gd)+
(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)/       &
              (gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)*(r2/gd)+(pd/gd)
        fx=real(gg)
      do  i=2,np
      dwa=deltaw(i)-wa
      dwb=deltaw(i)-wb
      dwc=deltaw(i)-wc
      dwd=deltaw(i)-wd
      ga=dcmplx(ra,dwa)
      gb=dcmplx(rb,dwb)
      gc=dcmplx(rc,dwc)
              gd=dcmplx(rd,dwd)
              gg=(r4*(r1*gd+r2*gb)*(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)+         &
              (pb*r1*gd+pd*r4*gb+pa*gb*gd)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))/
&
              ((ga*gb*gd-(r1**2)*gd-r3*r4*gb)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)-
&
              r4*(r1*gd+r2*gb)*(r1*r3*gd+r2*r3*gb))+                    &
      (r4*(r1*gd+r2*gb)*(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)+         &
              (pb*r1*gd+pd*r4*gb+pa*gb*gd)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))/
&
              ((ga*gb*gd-(r1**2)*gd-r3*r4*gb)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)-
&
              r4*(r1*gd+r2*gb)*(r1*r3*gd+r2*r3*gb))*((r1*r3*gd+r3*r2*gb)/     &
              (gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)* &
gb))+((pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)/(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))+ &
      (r4*(r1*gd+r2*gb)*(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)+          &
              (pb*r1*gd+pd*r4*gb+pa*gb*gd)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))/
&
              ((ga*gb*gd-(r1**2)*gd-r3*r4*gb)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)-
&
              r4*(r1*gd+r2*gb)*(r1*r3*gd+r2*r3*gb))*(r1/gb)+                &
      (r4*(r1*gd+r2*gb)*(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)+         &
              (pb*r1*gd+pd*r4*gb+pa*gb*gd)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))/
&
              ((ga*gb*gd-(r1**2)*gd-r3*r4*gb)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)-
&
              r4*(r1*gd+r2*gb)*(r1*r3*gd+r2*r3*gb))*((r1*r3*gd+r3*r2*gb)/
&
```

```
                (gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))*(r4/gb)+
(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)/(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)*(r4/gb)+(pb/
gb)+                                    &
           (r4*(r1*gd+r2*gb)*(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)+          &
                (pb*r1*gd+pd*r4*gb+pa*gb*gd)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))/
&
                ((ga*gb*gd-(r1**2)*gd-r3*r4*gb)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)-
&
                r4*(r1*gd+r2*gb)*(r1*r3*gd+r2*r3*gb))*(r3/gd)+           &
                (r4*(r1*gd+r2*gb)*(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)+          &
                (pb*r1*gd+pd*r4*gb+pa*gb*gd)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb))/
&
                ((ga*gb*gd-(r1**2)*gd-r3*r4*gb)*(gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)-
&
                r4*(r1*gd+r2*gb)*(r1*r3*gd+r2*r3*gb))*(r1*r3*gd+r3*r2*gb)/      &
                (gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)*(r2/gd)+
(pb*r3*gd+pd*r2*gb+pc*gd*gb)/       &
                (gc*gb*gd-r4*r3*gd-(r2**2)*gb)*(r2/gd)+(pd/gd)
                fy=real(gg)
      dy(i)=dy(i)-fy+fx
      fx=fy
           end do
        end do
         end do
                  end do
      tmax=dy(1)
      tmin=dy(1)
      do  mm=2,np
      tmax=max(tmax,dy(mm))
      tmin=min(tmin,dy(mm))
               end do
      extent=tmax-tmin
      do  i=1,np
      dy(i)=(900.0/extent)*(dy(i)-tmin)
      if(lt.eq.1)  dy11(i)=dy(i)
      if(lt.eq.2)  dy12(i)=dy(i)
      if(lt.eq.3)  dy13(i)=dy(i)
      if(lt.eq.4)  dy14(i)=dy(i)
      if(lt.eq.5)  dy15(i)=dy(i)
      if(lt.eq.6)  dy16(i)=dy(i)
      if(lt.eq.7)  dy17(i)=dy(i)
      if(lt.eq.8)  dy18(i)=dy(i)
      if(lt.eq.9)  dy19(i)=dy(i)
      if(lt.eq.10) dy20(i)=dy(i)
               end do
```

```
      write(21,102) title
      write(18,990) rate1,rate3
      write(21,101) nset,np
      write(21,995)  (nps(i), i=1,nset)
            write (21,992) (dy(i),i=1,np)
            close(21)
             end do
            do is=1, noset
            read(19,200) filesk, filesm
            open(32,file=filesk)
      open(33,file=filesm)
      read(32,201) title
      read(32,992) coeft
      read(32,203)  nset1, npset1
!     число рассчитываемых линий
!     число точек в спектре
       do  i=1,npset1
      f=i-1
      deltaw(i)=wstart+f*wincre
      dy(i)=0.
      end do
      read(32,204)  (dy(i),tr(i), i=1,npset1)
            sum=0.
            do i=1,npset1
            sum=sum + tr(i)
      end do
            stemp0=(sum/npset1)*coeft*1000.
            coeftt=0.051
      if(coeft.lt.coeftt) then
            stemp=273.13 - stemp0
      else
            stemp=273.13 + stemp0
            end if
      write(18,992) stemp
            tmax=dy(1)
      tmin=dy(1)
      do  mm=2,npset1
      tmax=max(tmax,dy(mm))
      tmin=min(tmin,dy(mm))
      end do
      extent=tmax-tmin
      do  i=1,npset1
      dy(i)=(900.0/extent)*(dy(i)-tmin)
      if(is.eq.1)  dy21(i)=dy(i)
      if(is.eq.2)  dy22(i)=dy(i)
```

```
        if(is.eq.3)  dy23(i)=dy(i)
        if(is.eq.4)  dy24(i)=dy(i)
        if(is.eq.5)  dy25(i)=dy(i)
        if(is.eq.6)  dy26(i)=dy(i)
        if(is.eq.7)  dy27(i)=dy(i)
        if(is.eq.8)  dy28(i)=dy(i)
        if(is.eq.9)  dy29(i)=dy(i)
        if(is.eq.10) dy30(i)=dy(i)
         end do
        write(33,102) title
        write(33,992) stemp
             write(33,992) (dy(i),i=1,npset1)
                  close(33)
         end do
  200   format(2a15)
  201   format(a100)
  203   format(2i5)
  204   format(f5.4,x,f5.4)
  600   format(6f8.2)
  990   format(2e10.4)
  992   format(f10.2)
  993   format(i5)
  995   format(7i5)
  996   format(f10.5)
close(18)
          end
```