

На правах рукописи

ОВЧИННИКОВ МИХАИЛ ЮРЬЕВИЧ

**Исследование кинетики и механизма генерации
синглетного кислорода в реакции разложения
диоксиранов, катализированной ионом хлора**

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Уфа-2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук «Институт органической химии Уфимского научного центра РАН»

Научный руководитель: доктор химических наук
Казаков Дмитрий Валерьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук
доцент
Зимин Юрий Степанович

кандидат химических наук
Иванов Сергей Петрович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
(г. Москва)

Защита диссертации состоится «1» октября 2010 года в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 при Учреждении Российской академии наук «Институт органической химии УНЦ РАН» по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71, зал заседаний; факс (347)2356066; e-mail: chemorg@anrb.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан «27» августа 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Валеев Ф.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Трехчленные циклические пероксиды – диоксираны – сочетают в себе два важных свойства: способность быть сильными окислителями и, вместе с тем, образовывать продукты в электронно-возбужденном состоянии. Одним из таких процессов является катализированный анионами распад диоксиранов – одна из самых эффективных систем химической генерации синглетного кислорода: выход $^1\text{O}_2$ ($\phi_{1\text{O}_2}$), определенный методом инфракрасной хемилюминесценции (ИК-ХЛ), в реакции с хлорид-ионом составляет 97 и 69% для диметилдиоксирана и метил(трифторметил)диоксирана соответственно.

Учитывая такие высокие значения выхода синглетного кислорода, а также важную роль диоксиранов в органическом синтезе и хемилюминесценции окислительных реакций, знание детального механизма взаимодействия диоксиранов с анионами приобретает особенную актуальность. Такие сведения могли бы быть полезны для более глубокого понимания процессов генерации возбужденных состояний в реакциях пероксидов, получения ценной информации о факторах, влияющих на стабильность диоксиранов в растворе, а также изучения возможности использования этих реакций в практических целях, например, в качестве источника $^1\text{O}_2$ в химических лазерах или в органическом синтезе. Однако в настоящий момент вопрос о механизме этой реакции по-прежнему остается открытым. Более того, остается невыясненным, является ли такое высокое значение $\phi_{1\text{O}_2}$ характерным только для полярной водной среды или же эффективная генерация $^1\text{O}_2$ будет также наблюдаться и в органических растворителях.

Результаты, изложенные в диссертации, являются частью исследований, проводимых в ИОХ УНЦ РАН по теме: «Хемилюминесценция ионов 4 f- и 5 f-элементов в конденсированной фазе», номер Государственной регистрации 0120.0601534. Работа выполнялась при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-03-32663, 09-03-00831), Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД-3852.2009.3) и по государст-

венной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-5486.2006.3), программ Отделения химии и наук о материалах РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических процессов» (№1-ОХ), Федерального агентства по науке и инновациям (№ 02.513.12.0050).

Цель работы. Исследование кинетики и механизма генерации синглетного кислорода при каталитическом разложении диметилдиоксирана и метил(трифторметил)диоксирана, и определение выхода $^1\text{O}_2$ в реакции диоксиранов с Cl^- в различных растворителях.

Научная новизна. Исследованы формально-кинетические закономерности индуцированного хлорид-ионом разложения диметилдиоксирана, сопровождающегося образованием синглетного молекулярного кислорода, выявлено наличие параллельного «темнового» канала, снижающего выход $^1\text{O}_2$. На основании экспериментальных фактов и результатов теоретического моделирования каталитического и побочного направлений реакции предложена обобщенная кинетическая схема, непротиворечиво описывающая экспериментально наблюдаемые закономерности. В рамках этой схемы определены активационные параметры реакции хлорид-иона с диметилдиоксираном и отношение констант скоростей «темнового» и каталитического каналов процесса.

Методом ИК-ХЛ измерен выход возбуждения синглетного кислорода (от 50% до 84%) в реакции диметилдиоксирана с хлорид-ионом в органических растворителях и показано, что выход $^1\text{O}_2$ тем выше, чем сильнее способность растворителя быть донором водородных связей.

Методами квантовой химии установлено, что каталитическое разложение диметил- и метил(трифторметил)диоксирана представляет собой четырехстадийный процесс, в котором, наряду с Cl^- , каталитическую цепь ведет 2-хлорокси-изопропилат-анион ($\text{ClO-C}(\text{CH}_3)\text{R-O}^-$, $\text{R} = \text{CH}_3$ или CF_3) – продукт присоединения хлорид-иона к атому кислорода диоксирана. Синглетно-возбужденный кислород генерируется на последней стадии процесса в ходе сильно экзотермичного разложения комплекса диоксирана с этим интермедиа-том.

Показано, что «темновым» каналом реакции диметилдиоксирана с хлорид-ионом является окисление катализатора до молекулярного хлора, лимитирующая стадия этого процесса – перенос электрона от 2-хлорокси-изопропилат-аниона на диоксиран.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на VI региональной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии (Уфа, 2006 г.), на конкурсе работ молодых ученых ИОХ УНЦ РАН (Уфа, 2007 и 2008 г.), Всероссийской школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых "Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании" (Уфа, 2008 г.), XX Симпозиуме по современной химической физике (Туапсе, 2008 г.), Всероссийской молодежной конференции по математической и квантовой химии (Уфа, 2008 г.), VIII Международной конференции "Механизмы каталитических реакций", посвященной 70-летию со дня рождения профессора Кирилла И. Замараева (Новосибирск, 2009 г.), XXVII Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2009 г.), Всероссийской научной конференции "Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация", XII Всероссийской научной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов (Уфа, 2009 г.).

Публикации. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях различных научных журналов, 3 из которых опубликованы в рекомендованных ВАК журналах, и тезисах 6 докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 181 странице, включает 38 рисунков и 18 таблиц. Список литературы содержит 270 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены методы получения, обнаружения и химические свойства диоксиранов. Также особое внимание уделено анализу литературы по химическим превращениям диметилдиоксирана (ДМД) и метил(трифторметил)диоксирана (ТФД), сопровождающимся образованием кислорода в синглетно-возбужденном состоянии. Приводится информация о его свойствах, в том числе об ИК-хемилюминесценции $^1\text{O}_2$.

2. Методика эксперимента

ДМД и ТФД получали реакцией соответствующих кетонов, ацетона и 1,1,1-трифторацетона, с оксоном ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) при $\text{pH} = 7$ с последующей отгонкой паров кетона и диоксирана из реакционной смеси.

В качестве источника хлорид-иона использовали соли NaCl и $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$, тетрабутиламмонийная соль в используемом диапазоне концентраций – $(0.37 \div 8) \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$ – диссоциирует практически полностью.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре Specord M40 (Carl Zeiss). Спектры ^1H -ЯМР были записаны на ЯМР спектрометре AM 300 Bruker (300 MHz).

Хемилюминесценцию в инфракрасной области спектра регистрировали на установке с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-83, охлаждаемым до -60°C , чувствительным в инфракрасном диапазоне. При использовании светофильтра ИКС-7, расположенного в кассете между дном кюветы и фотокатодом ФЭУ, выделялась область регистрации синглетного кислорода 1000-1300 нм.

Выход синглетного кислорода определяли хемилюминесцентным методом. В качестве стандарта в органических растворителях использовали термический распад эндопероксида 1,4-диметилнафталина – реакцию с известным выходом $^1\text{O}_2$. Для определения выхода $^1\text{O}_2$ в водной среде использовали реакцию N-хлорсукцинимиды с H_2O_2 .

При исследовании реакции ДМД и ТФД с хлорид-ионом с помощью методов квантовой химии релаксированное сканирование, расчеты по внутренней

координате реакции, также как и расчеты частот колебаний осуществляли с использованием теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка. Использовали базисный набор Попла 6-31+G(d). Дополнительно проводили единичные расчеты посредством метода MP4(SDTQ) для более полного учета энергии коррелированного движения электронов.

Точечные заряды вычисляли с применением анализа электронной плотности частицы методом натуральных орбиталей связей (NBO) в рамках квантово-химического приближения MP4(SDTQ)/6-31+G(d). Дополнительно, топологический анализ электронной плотности соединений проводили методом Р. Бейдера «Атомы в молекулах» (AIM).

3. Общие кинетические закономерности разложения диметилдиоксирана, катализированного ионом хлора

Распад ДМД в присутствии источника иона хлора – соли $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ – сопровождается яркой ИК-ХЛ синглетного кислорода. Как видно из рис. 1, в условиях избытка концентрации пероксида над концентрацией соли ($[\text{ДМД}]_0/[\text{Cl}]_0 \sim 10 \div 50$) спад ИК-ХЛ подчиняется уравнению: $W = k_{\text{эфф}}[\text{ДМД}]$. Однако оказалось, что при проведении реакции в условиях более чем 50-ти кратного избытка диоксирана над ионом хлора ИК-ХЛ затухает по иному кинетическому закону (рис. 2). Это обстоятельство свидетельствует о том, что реакция диоксирана с $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ на самом деле представляет собой более сложный процесс, в котором образование $^1\text{O}_2$, по-видимому, является хотя и преобладающей, но не единственной реакцией.

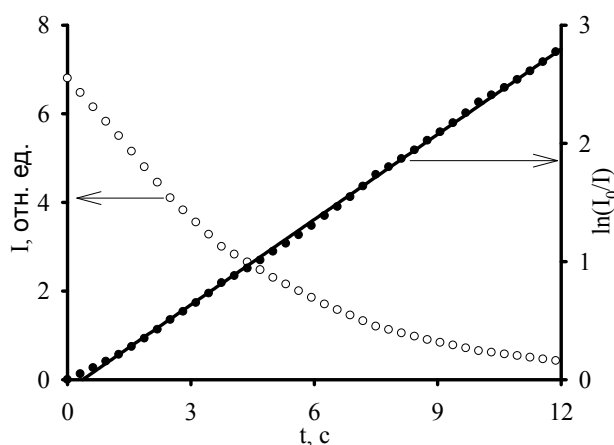


Рис. 1. Типичная кинетическая кривая затухания ИК-ХЛ синглетного кислорода, образующегося в реакции ДМД с $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ и ее полулогарифмическая анаморфоза ($[\text{ДМД}] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$, $[\text{Cl}] = 6.5 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$, ацетон, 9.5°C).

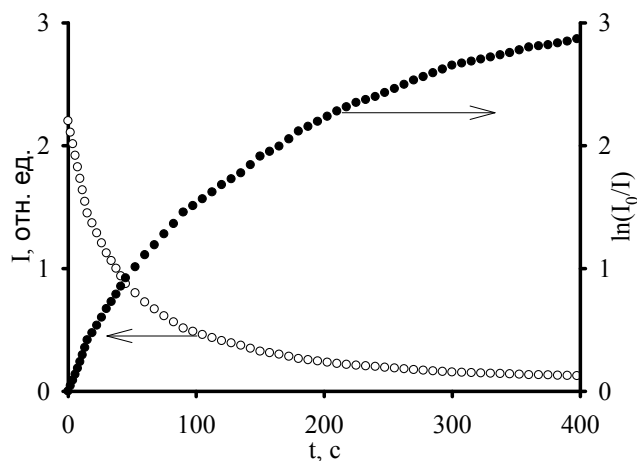


Рис. 2. Кинетическая кривая затухания ИК-ХЛ синглетного кислорода, образующегося в реакции ДМД с $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ и ее полулогарифмическая анаморфоза ($[\text{ДМД}] = 3 \cdot 10^{-2}$ моль·л $^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 3.1 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$, ацетон, 5°C).

Можно предположить, что при взаимодействии ДМД с Cl^- наряду с каталитическим распадом пероксида, ведущим к образованию синглетного кислорода, возможно окисление иона хлора до Cl_2 (схема 1). При этом с повышением концентрации ДМД все большее количество хлорид-аниона восстанавливается до молекулярного хлора. В результате снижается действующая концентрация катализатора, что отражается в уменьшении скорости каталитического разложения диоксирана, приводящего к образованию синглетного кислорода и, как следствие, к снижению скорости затухания ИХ-ХЛ.

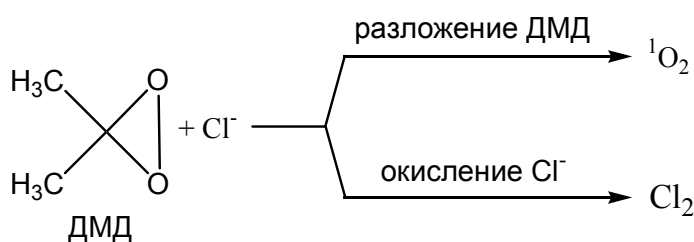


Схема 1. Конкуренция между разложением ДМД и окислением хлорид-иона до молекулярного хлора.

Действительно, оказалось, что при проведении реакции диоксирана с $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ в кислой среде, в которой согласно экспериментальным данным наблюдается «подавление» катализа, ион хлора окисляется до молекулярного хлора менее чем за 10 секунд: оптический спектр поглощения реакционного раствора совпадает со спектром поглощения молекулярного хлора с максимумом при $\lambda = 335$ нм.

Мы также выявили, что при разных концентрациях соли $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ зависимость светосуммы ИК-ХЛ (S) и отношения $S/[\text{ДМД}]$ – величины, пропорцио-

нальной выводу $^1\text{O}_2$ – от концентрации пероксида при $[\text{ДМД}] > 5 \cdot 10^{-3}$ М имеет различный вид и зависит от соотношения реагентов (рис. 3). Кроме того, зависимость величины $S/[\text{ДМД}]$ от концентрации Cl^- (рис. 4), также свидетельствует о том, что выход $^1\text{O}_2$ зависит от соотношения реагентов, что может быть обусловлено конкуренцией каналов, показанных на схеме 1. Если бы реакция ДМД с ионом хлора протекала бы только по каталитическому направлению, приводящему к генерации $^1\text{O}_2$, выход синглетного кислорода не зависел от концентрации ДМД и $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$, что не подтверждается экспериментальными фактами.

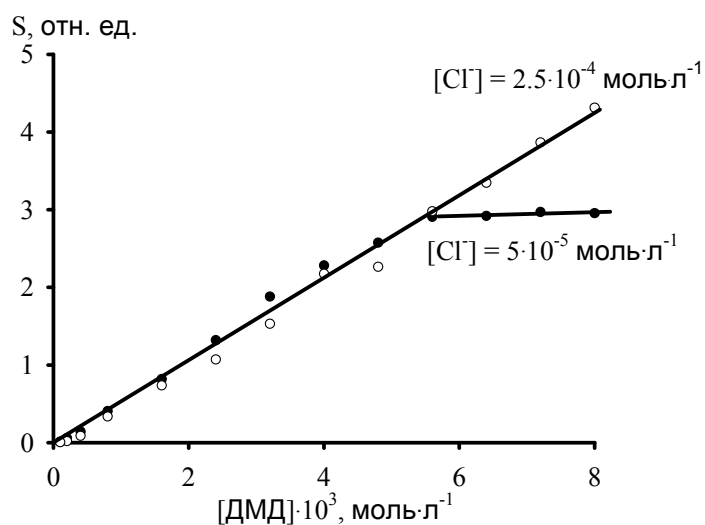


Рис. 3. Зависимость светосуммы ИК-УЛ (S), возникающей в реакции ДМД с хлорид-ионом от концентрации диоксирана при разных концентрациях $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ (ацетон, 5°C).

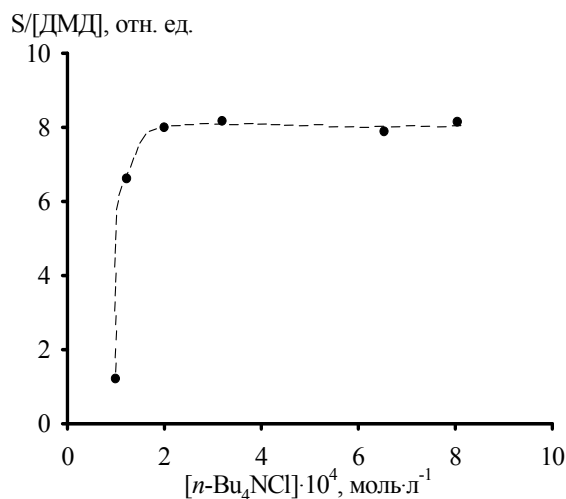


Рис. 4. Зависимость отношения светосуммы к концентрации ДМД от концентрации пероксида ($[\text{ДМД}] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л $^{-1}$, ацетон, $14,5^\circ\text{C}$).

В условиях, когда влияние второго канала пренебрежимо мало ($[\text{ДМД}] > [\text{Cl}^-]$ не более чем в 50 раз) $k_{\text{эфф}}$ линейно возрастает с ростом концентрации иона хлора в температурном диапазоне $9.5 \div 43^\circ\text{C}$.

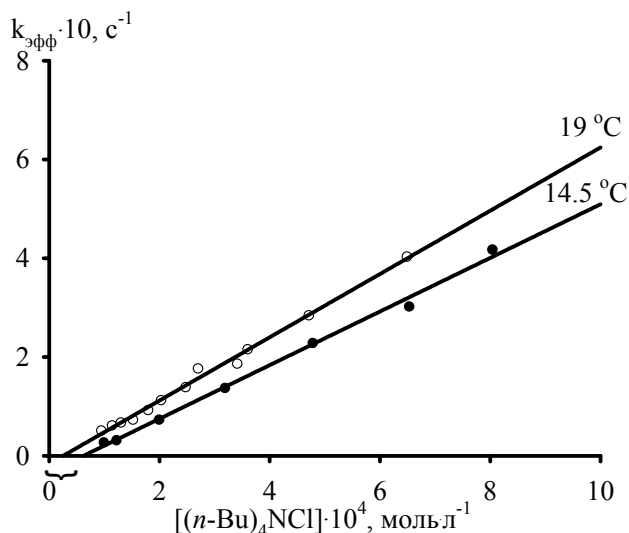


Рис. 5. Зависимость эффективной константы скорости ($k_{\text{эфф}}$) от концентрации $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ при различных температурах (растворитель – ацетон, $[\text{ДМД}] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹).

Для иллюстрации на рис. 5. приведена зависимость эффективной константы скорости от концентрации хлорид-иона при 19 °C и 14.5 °C, из которой видно, что она характеризуется некоторым отсечением на оси абсцисс. Этот экспериментальный факт является еще одним косвенным свидетельством о протекающей параллельно окислительно-восстановительной реакции.

Таким образом, проведенные кинетические исследования свидетельствуют, во-первых, об эффективном разложении ДМД под действием хлорид-иона, сопровождающемся генерацией синглетного молекулярного кислорода. Протекание реакции сложным образом зависит от концентрации ДМД, однако, в определенных условиях характеризуется первым порядком по концентрации катализатора и пероксида. Во-вторых, спектральные и кинетические закономерности, подробный анализ которых будет проведен в разделе 7, свидетельствуют о протекании побочного канала взаимодействия, наиболее вероятной природой которого является необратимое окисление хлорид-иона до молекулярного хлора. Побочная реакция снижает выход синглетного кислорода, поэтому для минимизации нежелательного эффекта необходимо исследование условий проведения реакции (на примере влияния растворителя) на эффективность генерации $^1\text{O}_2$.

4. Выход синглетного кислорода при разложении диметилдиоксирана, катализированном *n*-Bu₄NCl, в различных растворителях

Как было установлено ранее [Adam W., Kazakov D.V., Kazakov V.P. и др. // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2004. – V. 3. – P. 182-188.], взаимодействие иона хлора с ДМД в водной среде приводит практически к количественному образованию синглетного кислорода. Представляло интерес выяснить, является ли такое высокое значение выхода ¹O₂ характерным только для сильно полярной водной среды, или же эффективная генерация синглетного кислорода будет также наблюдаться и в органических растворителях.

Мы обнаружили, что реакция ДМД с хлорид-ионом в хлороформе, хлористом метиле, бензоле и ацетонитриле сопровождается хемилюминесценцией в инфракрасной области спектра, характерной для синглетного кислорода. Выходы ¹O₂ в этих растворителях, определенные методом ИК-ХЛ, представлены в табл. 1. Как можно видеть из данных таблицы, самое высокое значение φ(¹O₂) наблюдается в водной среде.

Табл. 1. Выход ¹O₂ в реакции хлорид-иона с ДМД^a и изменение сродства к электрону (СЭ) радикала 4_{ДМД}• вследствие сольватации (схема 3).^b

Растворитель	C ₆ H ₆	Ацетон	CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	H ₂ O ^b
φ(¹ O ₂), %	50	60	60	81	84	99
Донорность водородной связи, α	0.00	0.08	0.19	0.3	0.44	1.17
ΔСЭ, ккал·моль ⁻¹	0.0	—	4.8	6.3	10.2	19.9

^a Выход ¹O₂ вычислен исходя из количества диоксирана, израсходованного в реакции с анионом, разделенного на два (стехиометрический фактор).

^b Расчет методом G3MP2B3 относительно сродства к электрону радикала 4_{ДМД}• в растворе бензола.

Выход синглетного кислорода, определенный в органической среде, также оказался достаточно высоким. Однако в некоторых растворителях его зна-

чение было существенно ниже, чем в H_2O . Одна из причин такой ситуации может быть связана с механизмом генерации $^1\text{O}_2$ в этой реакции.

Из данных табл. 1 видно, что наблюдается корреляция между способностью растворителя быть донором водородных связей и выходом $^1\text{O}_2$ (в разделе 6 показано, что выход $^1\text{O}_2$ связан со способностью растворителя сольватировать 2-хлорокси-изопропилат-анион – $4_{\text{ДМД}}$). Вполне возможно, что CH_2Cl_2 , CHCl_3 и особенно H_2O , для которых значение α относительно велико, стабилизируют возможные полярные комплексы и интермедиаты, через которые может протекать взаимодействие диоксирана с ионом хлора, тем самым способствуя повышению выхода $^1\text{O}_2$. В необладающими же такими способностями ацетоне, бензоле и ацетонитриле наблюдаются более низкие значения $\phi(^1\text{O}_2)$. Заметим, что предположение о вовлечении полярных структур в процесс генерации синглетного кислорода подтверждается квантово-химическим исследованием реакции, результаты которого будут изложены в разделе 5.

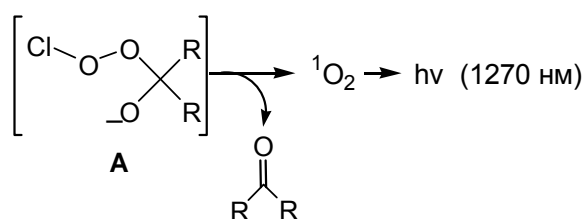
Другим возможным объяснением наблюдаемой закономерности является неидентичное в различных растворителях проявление параллельного «темнового» канала, не приводящего к образованию возбужденного кислорода. Зависимость соотношения скоростей двух параллельных каналов – ИК-ХЛ и реакции окисления Cl^- до Cl_2 (схема 1) от природы растворителя может обуславливать различный выход $^1\text{O}_2$ в различных растворителях.

В заключении заметим, что для более реакционноспособного ТФД в целом наблюдалась похожая тенденция, что и для ДМД: выход $^1\text{O}_2$, определенный в CH_2Cl_2 (90%) оказался существенно выше аналогичного значения, измеренного в CH_3CN (63%).

5. Механизм генерации синглетного кислорода при индуцированном ионом хлора распаде диметилдиоксирана и метил(трифторметил)диоксирана

Ранее был предложен механизм генерации $^1\text{O}_2$ в ходе индуцированного нуклеофильными ионами распада диоксиранов. Согласно этой схеме разложение пероксидов протекает через интермедиат А, распад которого сопровожда-

ется образованием синглетно-возбужденного кислорода и регенерацией нуклеофильного иона:



В настоящем разделе приводятся результаты детального исследования механизма реакции диоксиранов с Cl^- посредством методов квантовой химии.

Нами была рассчитана координата реакции ДМД и ТФД с хлорид-ионом в растворе ацетона и трифторацетона соответственно. Согласно теоретическим исследованиям разложение диоксиранов, катализированное хлорид-ионом, можно представить последовательностью четырех стадий схемы 2:

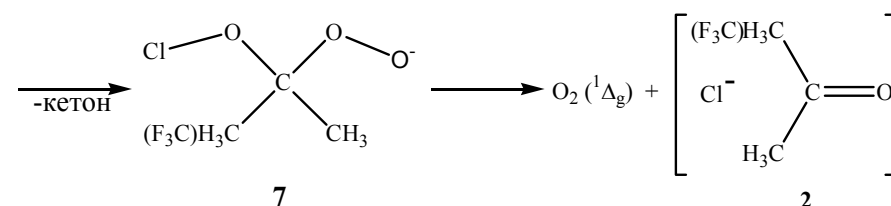
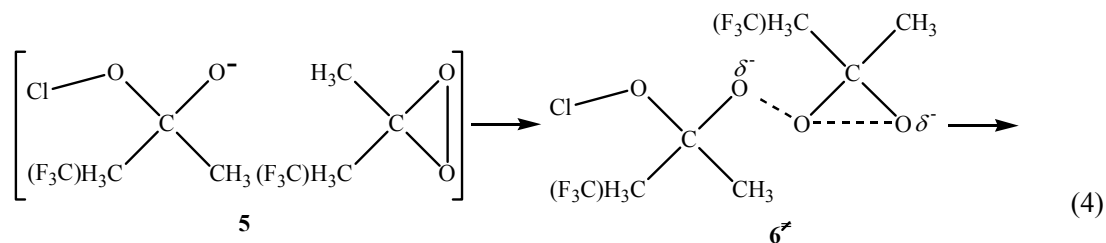
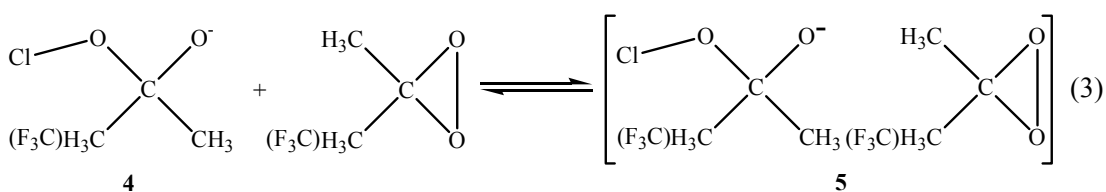
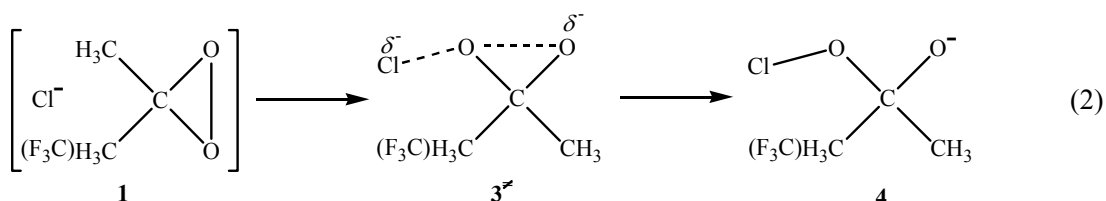
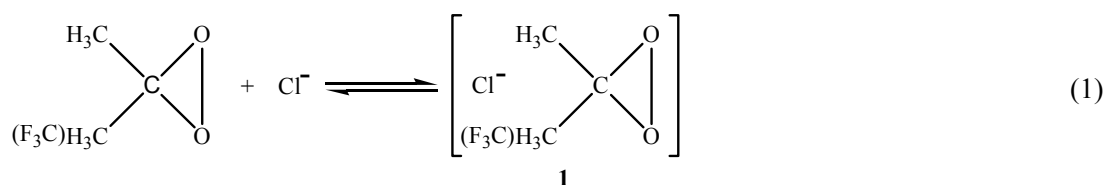


Схема 2. Механизм генерации синглетного кислорода в ходе катализированного ионом хлора разложения диоксиранов.

Ведущей каталитическую цепь является окисленная форма катализатора **4** – продукт взаимодействия диоксирана с хлорид-ионом. Ключевой является четвертая стадия, в ходе которой происходит распад комплекса интермедиата **4** с диоксираном, сопровождающийся генерацией синглетного кислорода, а также образованием двух молекул соответствующего диоксирану кетона, и регенерацией хлорид-иона. Были определены энергетические параметры каждой стадии реакции, причем, стадия **4** оказалась достаточно экзотермичной для того, чтобы обеспечить эффективное заселение синглетного уровня молекулярного кислорода: для ДМД $\Delta_r H^\circ_{298.15\text{K}} = -42.3$ ккал·моль⁻¹, для ТФД $\Delta_r H^\circ_{298.15\text{K}} = -51.5$ ккал·моль⁻¹. Кроме того, было показано, что реакция протекает на синглетной поверхности потенциальной энергии, что, согласно закону сохранения суммарного спина, обеспечивает образование кислорода в синглетно-возбужденном состоянии.

В ходе теоретического описания исследуемого процесса был найден ряд структур (**1**, **2** и **5**, схема 2), которые образованы ионом (хлорид-анион либо **4**) и молекулой кетона или диоксирана. Анализ природы связывания частиц в обнаруженных нами комплексах свидетельствует о доминирующем ион-дипольном взаимодействии, а также минорном водородном С-Н...Х связывании. Действительно, все структуры характеризуются благоприятной для ион-дипольного взаимодействия ориентацией вектора дипольного момента полярной молекулы по отношению к иону (например, см. комплекс **1** рис. 6), что согласуется с электростатической природой связывания. Как видно из данных табл. 2, энергия ион-дипольного взаимодействия, вычисленная в приближении точечных зарядов, близка к тепловому эффекту образования **1**, **2** и **5** ($\Delta_r H^\circ$), найденному квантово-химически и скорректированному посредством метода противовесов.

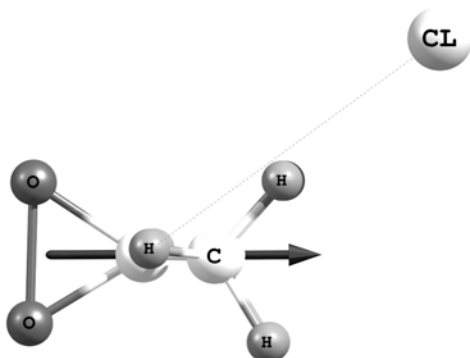


Рис. 6. Взаимное расположение хлорид-иона и ДМД в комплексе **1** (стрелкой указан вектор дипольного момента молекулы диоксирана).

Табл. 2. Энергия ион-дипольного взаимодействия ($E_{u.-d}$) и энтальпия реакции ($\Delta_r H^\circ_{298.15K}$)^a для комплексов **1**, **2**, **5**, ккал·моль⁻¹.

Комплекс	$E_{u.-d}$		$\Delta_r H^\circ_{298.15K}$	
	ДМД	ТФД	ДМД	ТФД
1	-14.9	-9.9	-10.9	-10.2
2	-15.1	-9.9	-10.0	-10.7
5	-15.2	-4.7	-12.7	-9.9

^a Расчет методом MP4(SDTQ)/6-31+G(d)//MP2/6-31+G(d).

Полученные нами данные квантово-химических исследований по механизму хемивозбуждения синглетного кислорода (1O_2) требуют пересмотра, предложенного ранее механизма. Наиболее существенными отличиями двух механизмов являются: различное строение непосредственного предшественника 1O_2 – постулированного ранее интермедиата **A** и перокси-аниона **7**



а также природа окисленной формы катализатора (гипохлорит-ион против структуры **4**) в качестве ведущей каталитическую цепь структуры. Согласно нашим теоретическим расчетам 1O_2 образуется в ходе фрагментации комплекса **5** (схема 2).носителем цепи является интермедиат **4**, который в конечном итоге превращается в интермедиат **7** – непосредственный предшественник 1O_2 .

6. Окисление хлорид-иона до молекулярного хлора

При квантово-химическом моделировании «темнового» канала реакции (схема 1) предполагали, что окисление катализатора (Cl^-) может протекать по двум направлениям: перенос электрона при непосредственном взаимодействии аниона и пероксида, либо в ходе реакции структуры **4** с диоксираном. Мы показали, что окисление хлорид-иона протекает через взаимодействие окисленной формы катализатора **4**_{ДМД} с молекулой ДМД. Действительно, в рамках расчета,

проведенного композитным методом **G3MP2B3**, сродство к электрону для радикала хлора ($85.1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$, экспериментальное значение – $83.4 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) выше аналогичного параметра структуры $4_{\text{дмд}}\cdot$ ($63.9 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$). Для диоксиранов расчетное значение сродства к электрону составляет 43.0 (ДМД) и 63.1 (ТФД) $\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно.

Таким образом, одноэлектронный перенос от интермедиата $4_{\text{дмд}}$ к диоксирану требует затраты энергии $\sim 20 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ (без учета влияния растворителя), что значительно меньше энергетических затрат при окислении иона хлора. Тем не менее, процесс переноса электрона от интермедиата $4_{\text{дмд}}$ к диоксирану является эндотермичным, т.е. эффективность «темнового» процесса должна быть невысокой по сравнению с каталитическим направлением реакции. Это согласуется с экспериментальными закономерностями исследуемого процесса. На основании имеющихся теоретических и экспериментальных (зависимость выхода синглетного кислорода от растворителя, раздел 4) данных было выдвинуто предположение, что эффективность окислительно-восстановительной реакции (реакция (3), схема 3) повышается за счет сольватации аниона $4_{\text{дмд}}$ молекулой растворителя.

Теоретическое моделирование сольватации 2-хлорокси-изопропилат-аниона и соответствующего ему радикала в различных условиях (вода, хлороформ, хлористый метилен, ацетонитрил, бензол) показало, что чем выше способность растворителя образовывать комплекс с окисленной формой катализатора $4_{\text{дмд}}$ посредством водородных связей, тем эндотермичнее окислительно-восстановительная реакция (рост сродства к электрону радикала $4_{\text{дмд}}\cdot$ в растворителе, табл. 1), а, следовательно, тем ниже вероятность ее протекания и выше выход синглетного кислорода. Таким образом, анион $4_{\text{дмд}}$ играет важную роль не только при генерации синглетного кислорода, но и в реакции, сопровождающейся образованием молекулярного хлора.

7. Кинетический анализ реакции диметилдиоксирана с хлорид-ионом

В разделе 3 было показано, что реакция диоксирана с ионом хлора представляет собой сложный процесс, включающий генерацию кислорода в синг-

летно-возбужденном состоянии, а также «темновую» составляющую, одним из проявлений которой является неэкспоненциальное затухание ИК-ХЛ в условиях более чем 50-ти кратного избытка пероксида над анионом. Было выдвинуто предположение, что таким «темновым» каналом может быть окисление хлорид-иона до молекулярного хлора. В ходе квантово-химического изучения некаталитического («темнового») взаимодействия диоксирана с нуклеофильными ионами мы нашли, что в реакции переноса электрона участвует не сам ион хлора, а окисленная форма катализатора – интермедиат **4**. На основании выявленных в ходе теоретического и экспериментального исследования особенностей протекания реакции ДМД с хлорид-ионом была составлена схема взаимодействия, включающая в себя кинетически значимые стадии как генерации синглетного кислорода, так и «темнового» окисления хлорид-иона до молекулярного хлора, приводящего к выводу катализатора из системы:

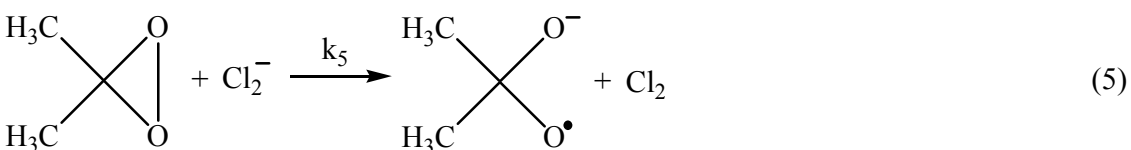
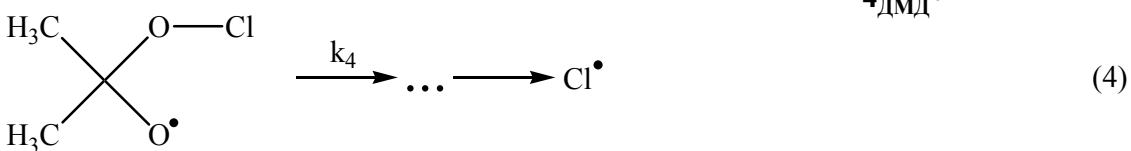
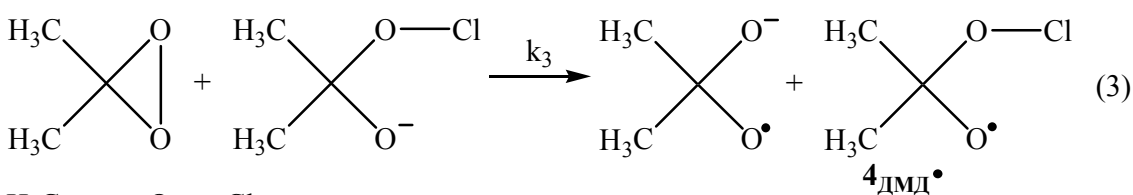
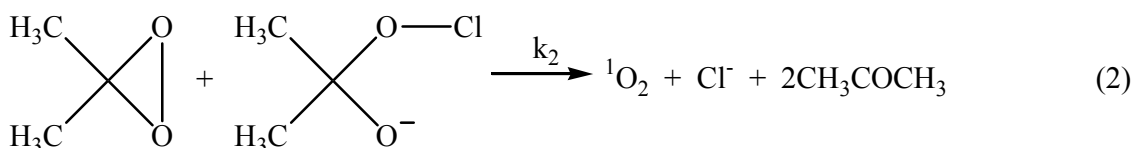
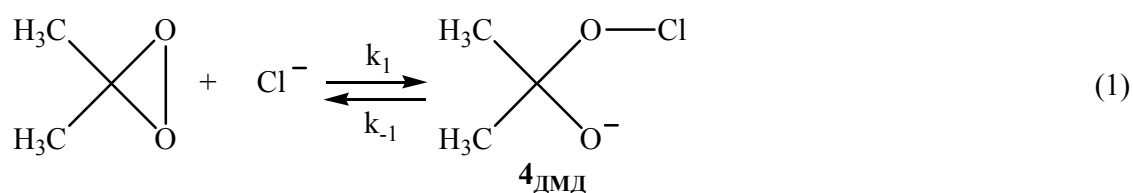


Схема 3. Кинетически значимые стадии реакции разложения диметилдиоксирана, катализированной ионом хлора.

Кинетический анализ схемы с использованием квазистационарного приближения по концентрациям 2-хлорокси-изопропилат-аниона $4_{\text{ДМД}}$, его радикала $4_{\text{ДМД}}^{\cdot}$ и Cl_2^- приводит к выражению для скорости расходования ДМД (уравнение I), интегральная форма которого определяется уравнением II:

$$-\frac{d[\text{ДМД}]}{dt} = 2k_1 \left([\text{Cl}^-]_0 - \frac{k_3}{k_2} [\text{ДМД}]_0 \right) [\text{ДМД}] + \frac{2k_1 k_3}{k_2} [\text{ДМД}]^2, \quad (\text{I})$$

$$\ln \frac{[\text{ДМД}]_0 (k_1 + k'_{\text{II}} [\text{ДМД}])}{[\text{ДМД}] (k_1 + k'_{\text{II}} [\text{ДМД}]_0)} = k_1 t, \quad (\text{II})$$

где k_1 и k'_{II} – эффективные кинетические константы скорости первого и второго порядка соответственно, физический смысл которых определяется соотношениями:

$$k_1 = 2k_1 \left([\text{Cl}^-]_0 - \frac{k_3}{k_2} [\text{ДМД}]_0 \right), \quad (\text{III})$$

$$k'_{\text{II}} = \frac{2k_1 k_3}{k_2}. \quad (\text{IV})$$

Поскольку кинетические измерения выполнены методом ИК-ХЛ, а интенсивность ХЛ пропорциональна концентрации ДМД, обработку кинетических кривых проводили с использованием уравнения V:

$$\ln \frac{I_0 (k_1 + k_{\text{II}} I)}{I (k_1 + k_{\text{II}} I_0)} = k_1 t. \quad (\text{V})$$

Здесь k'_{II} связано с k_{II} посредством коэффициента пропорциональности между относительной интенсивностью ИК-ХЛ и концентрацией диметилдиоксирана.

Уравнение V с высоким коэффициентом корреляции описывает зависимость интенсивности ИК-ХЛ от времени реакции при различных экспериментальных температурах и отношениях начальных концентраций реагентов. В качестве примера на рис. 7 приведены экспериментальные кривые и аппроксимации, полученные с использованием уравнения V в условиях десяти и стократного избытка диоксирана над ионом хлора.

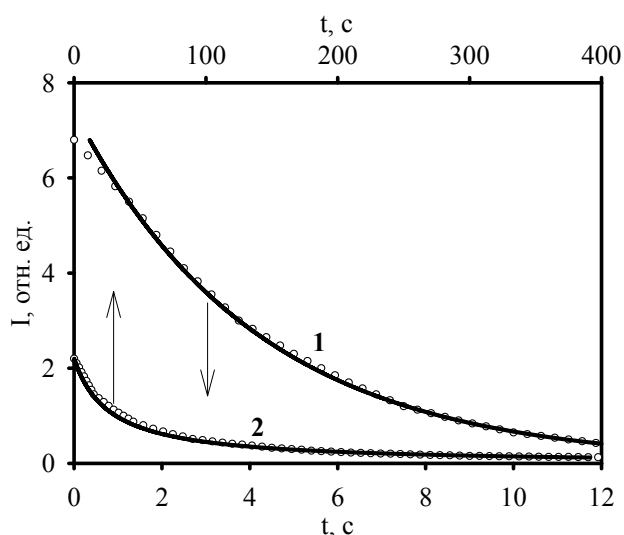


Рис. 7. Кинетическая кривая затухания ИК-ХЛ синглетного кислорода, образующегося в реакции ДМД с *n*-Bu₄NCl: **1** - [ДМД] = $6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, [Cl⁻] = $6.5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, ацетон, 9.5°C; **2** - [ДМД] = $3 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, [Cl⁻] = $3.1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, ацетон, 5°C. Сплошная линия – аппроксимация по уравнению V.

Как было отмечено в разделе 3 кинетическая кривая спада интенсивности ИК-ХЛ при относительно невысоком отношении начальных концентраций ($[ДМД]_0/[Cl^-]_0 < 50$) линеаризуется в полулогарифмических координатах (т.е. порядок по [ДМД] – первый), но при большом избытке ДМД наблюдаются значительные отклонения от линейности. Действительно, из кинетического уравнения (V) видно, что кинетический порядок по диоксирану в зависимости от соотношения реагентов изменяется от 1 до 2, причем, чем меньше отношение $[ДМД]_0/[Cl^-]_0$, тем больше вклад расходования ДМД по закону первого порядка в общую скорость процесса. Повышение порядка по концентрации ДМД обусловлено кинетическим проявлением побочного канала реакции – необратимого окисления катализатора.

Таким образом, эмпирически подобранные условия проведения каталитического разложения ДМД хлорид-ионом, соответствующие формальной кинетике первого порядка, находят свое обоснование в рамках схемы 3. Приведенная кинетическая схема также объясняет концентрационную зависимость эффективной константы скорости первого порядка $k_{эфф}$ при варьировании содержания катализатора в системе. Действительно, кинетическая константа скорости первого порядка k_1 линейно увеличивается с ростом начальной концентрации иона хлора согласно уравнению III. С помощью линейного корреляционного анализа из этой зависимости определены параметры регрессии (угловые коэффициенты и свободные члены) зависимостей при температурах опыта, которые представлены в табл. 3. Тангенсы угла наклона этих зависимостей в соот-

ветствии с уравнением III представляют собой бимолекулярные константы скорости взаимодействия диоксирана и хлорид-иона $2k_1$ (коэффициент 2 учитывает расходование второй молекулы ДМД в нелимитирующей стадии каталитического процесса – реакции (2) и (3), схема 3). Из отсечений на оси ординат ($2k_1k_3[\text{ДМД}]_0/k_2$) с помощью найденных величин k_1 и экспериментально контролируемых начальных концентраций ДМД вычислено отношение констант скорости k_3/k_2 , приведенное в табл. 3 для рабочего интервала температур. Как видно из схемы 3 это отношение характеризует конкуренцию некаталитического и каталитического каналов исследуемой реакции, и, ввиду выполнения соотношения $k_3 \ll k_2$, отношение этих констант можно трактовать как долю «темнового» направления реакции ДМД с хлорид-ионом, приводящего к расходованию катализатора.

Табл. 3. Регрессионные параметры (угловой коэффициент $2k_1$ и отсечение $2k_1k_3[\text{ДМД}]_0/k_2$) уравнения IV и соотношение темнового и каталитического каналов k_3/k_2 взаимодействия диметилдиоксирана с хлорид-ионом.^a

T, K	$2k_1 \cdot 10^{-2}, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	$2k_1k_3[\text{ДМД}]_0/k_2 \cdot 10^2, \text{c}^{-1}$	R^2	$k_3/k_2 \cdot 10^3$
282.7	4.0 ± 0.1	2.4 ± 0.6	0.991	10 ± 2
287.7	4.7 ± 0.1	2.4 ± 0.6	0.993	9 ± 2
292.2	6.7 ± 0.2	4.1 ± 0.6	0.98	10 ± 2
297.1	9.5 ± 0.5	6 ± 2	0.97	10 ± 3
302.9	13.3 ± 0.4	5.7 ± 0.9	0.99	7 ± 1
307.2	16.9 ± 0.9	4 ± 2	0.98	4 ± 2
312.2	20 ± 1	7 ± 2	0.98	5 ± 2
316.2	22 ± 1	7 ± 2	0.98	5 ± 2

^a $[\text{ДМД}]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹, растворитель – ацетон.

При изложении эмпирических закономерностей кинетического эксперимента в разделе 3 мы предположили незначительный вклад побочного канала, не приводящего к генерации синглетного кислорода. Результаты кинетического

анализа подтверждают это предположение: в изученном интервале температур соотношение k_3/k_2 (табл. 3) не превышает 1%, что согласуется с отмеченной в разделе 4 высокой эффективностью генерации синглетного кислорода в исследуемой нами реакции.

Определенные из температурной зависимости (рис. 8) константы скорости $2k_1$ значения энергии активации E_{1a} и предэкспоненциального множителя A_1 реакции каталитического разложения ДМД ионом хлора имеют следующие значения: $E_{1a} = 9.7 \pm 0.4$ ккал·моль⁻¹, $\lg A_1 = 10.1 \pm 0.3$. Предэкспоненциальный множитель имеет типичное значение для бимолекулярных реакций в жидкой фазе. При сравнении наблюдаемой энергии активации с прочностью пероксидной связи в ДМД при ее гомолитическим разрыве ($D = 22.6$ ккал·моль⁻¹) становится очевидным действие хлорид-иона как катализатора – компонента системы, снижающего энергетический барьер исследуемого превращения.

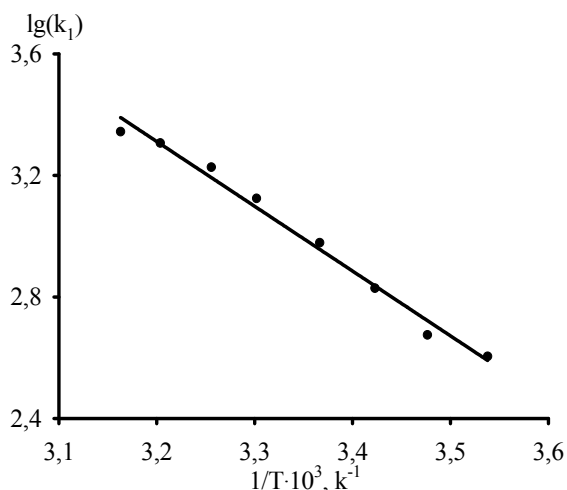


Рис. 8. Зависимость константы скорости $2k_1$ разложения ДМД в присутствии иона хлора от температуры ($[DMД] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $[n-Bu_4NCl] = 5 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ ацетон).

ВЫВОДЫ

1. Методом ИК-ХЛ изучены кинетические закономерности реакции диметилдиоксирана с хлорид-ионом – высокоэффективной системы генерации синглетного кислорода, – а также зависимость хемилюминесцентных характеристик от условий проведения реакции. Установлено, что катализ разложения пероксида ионом хлора конкурирует с окислением Cl^- до Cl_2 , что приводит к снижению выхода 1O_2 . Предложен обобщенный механизм процесса, выполнен его кинетический анализ, на основании которого определена константа скорости реакции диметилдиоксирана с хлорид-ионом и ее активационные

параметры $(\lg(2k_1) = (10.1 \pm 0.3) - (9.7 \pm 0.4)/2.3RT, (E \text{ выражена в ккал}\cdot\text{моль}^{-1}))$, а также оценена доля некаталитического направления процесса $(\lg(k_3/k_2) = -5.4 + 4.4/2.3RT, (E \text{ выражена в ккал}\cdot\text{моль}^{-1}))$, не превышающая в условиях нашего эксперимента 1%.

2. Определен выход возбуждения синглетного кислорода ($\phi^1\text{O}_2$) в реакции диметилдиоксирана с хлорид-ионом в органической среде, который зависит от растворителя и лежит в диапазоне 50% - 84%. Установлена корреляция между значением $\phi^1\text{O}_2$ и способностью растворителя быть донором водородных связей (α): выход $^1\text{O}_2$ тем выше, чем выше значение α .
3. Показано, что разложение диоксиранов хлорид-ионом представляет собой четырехстадийный процесс, включающий образование комплексов и интермедиатов. Методом теории возмущений 4 порядка MP4//MP2/6-31+G(d) выявлено, что сольватированный хлорид-ион образует с диоксираном ион-дипольную пару, которая далее трансформируется в ключевой интермедиат $\text{ClO-C}(\text{CH}_3)\text{R-O}^-$ (где $\text{R} = \text{CH}_3$ или CF_3), ведущий каталитическую цепь. Образование синглетного кислорода происходит при экзотермичном распаде комплекса интермедиата с диоксираном на синглетной поверхности потенциальной энергии (для ДМД $\Delta_r H^\circ_{298.15\text{K}} = -42.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$, для ТФД $\Delta_r H^\circ_{298.15\text{K}} = -51.5 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$).
4. Обнаружено, что окисление хлорид-иона до молекулярного хлора диметилдиоксираном протекает путем переноса электрона от интермедиата $\text{ClO-C}(\text{CH}_3)_2\text{-O}^-$ на молекулу пероксида. Согласно данным квантово-химического исследования сольватация 2-хлорокси-изопропилат-аниона снижает вероятность протекания этой окислительно-восстановительной реакции, что объясняет зависимость выхода $^1\text{O}_2$ от параметра донорности водородных связей растворителя.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Ovchinnikov M.Yu., Khursan S.L., Kazakov D.V., Adam W. The theoretical trajectory for the chloride-ion-induced generation of singlet oxygen in the decomposition of dimethyldioxirane. // *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.* – 2010. – V. 210. – P. 100-107.
2. Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л., Казаков Д.В., Казаков В.П. Реакция диоксиранов с анионами: конкуренция каталитического распада и одноэлектронного окисления. // *Вестник БашГУ.* – 2008. – Т. 13. – С. 789-792.
3. Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л., Казаков Д.В. Разложение диметилдиоксирана, катализированное хлорид-ионом: теоретическое исследование механизма реакции. // Сборник трудов Всероссийская школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых "Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании". Том 4. Химия. – Уфа. – 2008. – С. 51-54.
4. Казаков Д.В., Мальцев Д.В., Майстренко Г.Я., Хурсан С.Л., Овчинников М.Ю., Казаков В.П. Хемилюминесценция при распаде эндопероксида 1,4-диметилнафталина на поверхности силикагеля и оксида алюминия. // *Известия АН. Сер. хим.* – 2007. – № 2. – С. 199-204.
5. Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л., Казаков Д.В., Тимербаев А.Р., Казаков В.П. Катализированный хлорид-ионом распад диметилдиоксирана. // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Химическая кинетика окислительных процессов: окисление и антиокислительная стабилизация». – Уфа. – 2009. – С. 48-49.
6. Овчинников М.Ю., Казаков Д.В., Хурсан С.Л., Тимербаев А.Р. Генерация синглетного кислорода в реакции диоксиранов с ионом хлора. // Тезисы докладов XXVII Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике. – Москва. – 2009. – С. 43.
7. Kazakov D.V., Ovchinnikov M.Yu., Khursan S.L., Adam W., Kazakov V.P. Investigation of Mechanism of Singlet Oxygen Generation in the Decomposition of Dimethyldioxirane Catalyzed by Chloride Ion. // Abstracts of VIII International

Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions», dedicated to the 70th anniversary of the birth of Professor Kirill I. Zamaraev. – Novosibirsk. – 2009. – P. 99.

8. Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л., Казаков Д.В., Адам В., Казаков В.П. Распад диметилдиоксирана, индуцированный хлорид-ионом: исследование механизма реакции. // Тезисы докладов XX Симпозиума по современной химической физике. – Туапсе. – 2008. – С. 294.
9. Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л., Казаков Д.В., Казаков В.П. Реакция диоксиранов с анионами: конкуренция каталитического распада и одноэлектронного окисления. // Тезисы докладов Всероссийской молодежной конференции по математической и квантовой химии. – Уфа. – 2008. – С. 62-63.
10. Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л., Казаков Д.В. Механизм генерации синглетного кислорода в реакции диметилдиоксирана с ионом хлора. // Тезисы докладов VI региональной школы конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии. – Уфа. – 2006. – С. 223.

Автор навсегда сохранит самые теплые воспоминания о чл.-корр. РАН Казакове Валерии Петровиче, внимание и поддержку которого он постоянно ощущал во время своей работы в лаборатории химической физики.

Автор считает приятным долгом выразить благодарность д.х.н., проф. Хурсану Сергею Леонидовичу за помощь в освоении методов квантовой химии, в обработке результатов исследований и написании статей, а также за ценные советы и предложения.