

# Молекулярные комплексы и сольватационные взаимодействия в цепных реакциях хинониминов с тиолами

Варламов Владимир Трофимович

Крисюк Борис Эдуардович

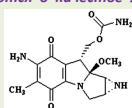
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,  
E-mail: Varlamov@icp.ac.ru

## Реакции хинонных соединений с тиолами:

1. протекают при окислительной дегградации резины и влияют на ее кинетические закономерности
2. протекают в биосистемах и ведут к необратимому связыванию тиолов (обессериванию биообъекта)

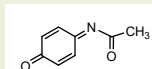
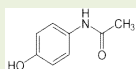
Ряд веществ со структурой хинонов используются в качестве лекарств, например

**Митомицин** - противоопухолевый антибиотик

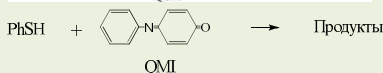
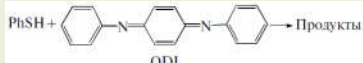


Хинонные соединения являются метаболитами некоторых лекарственных препаратов, например

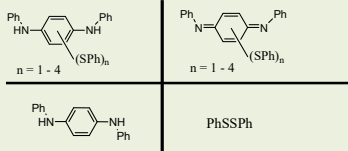
**Парацетамол** (N-ацетил-p-аминофенол) в организме превращается в N-ацетил-p-бензохинонмоноимин



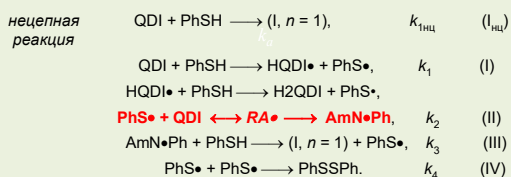
## Реакции, изучавшиеся в работе



## Продукты реакции PhSH + QDI:

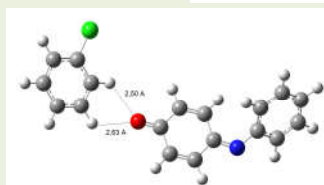
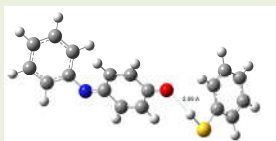


## Механизм реакции QDI с PhSH



При замене растворителя с хлорбензола на пропанол-1 скорость реакции увеличивается в 20 раз. Одной из причин ускорения реакции в спирте могли быть процессы комплексообразования и сольватации. Мы изучили этот вопрос методами квантовой химии.

Установлено, что в реакции тиофенола с QMI и QDI образуется ряд комплексов между реагентами и реагентов с растворителями



## Энергии сольватации $E_{\text{solv}(A)}$ индивидуальных реагентов и растворителей (модель PCM) и их квантово-химические дипольные моменты

Вещество A	$-E_{\text{solv}(A)}$ кДж моль <sup>-1</sup>			$\mu, D$			
	Растворитель			Среда			
	CCl <sub>4</sub>	PhCl	EtOH	Газ. фаза	CCl <sub>4</sub>	PhCl	EtOH
QDI	9,15	15,92	20,22	3,15	3,62	3,96	4,16
QMI син	8,89	15,98	20,78	2,11	2,42	2,71	2,94
QMI анти	8,81	15,81	20,50	0,00	0,00	0,00	0,00
PhSH	5,50	9,96	12,97	1,11	1,26	1,38	1,46
CCl <sub>4</sub>	1,44	2,54	3,27	0,005	0,00	0,006	0,006
PhCl	3,78	6,57	8,46	1,73	1,96	2,13	2,25
PrOH-1	5,02	8,78	11,20	1,39	1,52	1,63	1,71

Вычисленные энергии образования комплексов состава 1:1 из индивидуальных компонентов в газовой фазе  $E_{\text{образ. газ}(k)}$  (кДж моль<sup>-1</sup>), а также энергии сольватации этих комплексов некоторыми растворителями  $E_{\text{solv}(k)}$  (кДж моль<sup>-1</sup>) и дипольные моменты комплексов (D)

Комплекс	Газовая фаза		Растворитель					
	$-E_{\text{образ. газ}(k)}$	$\mu$	CCl <sub>4</sub>		PhCl		EtOH	
			$-E_{\text{solv}(k)}$	$\mu$	$-E_{\text{solv}(k)}$	$\mu$	$-E_{\text{solv}(k)}$	$\mu$
QMI(N)...HSPH	15,42	3,65	12,85	4,05	22,63	4,32	29,08	4,47
QMI(O)...HSPH	19,81	5,54	12,26	6,32	21,68	6,84	28,00	7,13
син QDI...HSPH	18,60	4,38	12,63	4,88	22,78	5,34	29,72	5,66
анти QDI...HSPH	18,72	2,30	12,36	2,53	22,26	2,71	28,94	2,84
QMI-CIPh	9,08	4,03	10,98	4,18	19,20	4,35	24,58	4,39
QMI-PrOH	32,45	4,13	11,58	4,66	20,42	5,04	26,19	5,26
син QDI-CIPh	8,95	3,32	10,66	3,74	19,14	4,08	24,92	4,33
син QDI-PrOH	35,41	4,26	11,47	4,80	20,54	5,24	26,69	5,58
анти QDI-CIPh	9,14	1,34	10,52	1,62	18,88	1,84	24,50	1,98
анти QDI-PrOH	33,09	4,80	11,52	5,19	20,54	5,24	26,69	5,58

Энергии образования сольватированных комплексов из сольватированных молекул (квантовый расчет)

Комплекс A - B	CCl <sub>4</sub>		PhCl		EtOH	
	$-E_{\text{solv}(A, \text{subst})}$	$\mu$	$-E_{\text{solv}(A, \text{subst})}$	$\mu$	$-E_{\text{solv}(A, \text{subst})}$	$\mu$
QMI(N)...HSPH	13,62	4,05	12,18	4,32	11,31	4,47
QMI(O)...HSPH	17,43	6,32	15,62	6,84	14,63	7,13
син QDI...HSPH	16,84	4,88	15,45	5,34	14,58	5,66
анти QDI...HSPH	16,77	2,53	15,21	2,71	14,20	2,84
QMI-CIPh	7,14	4,18	5,79	4,35	4,98	4,39
QMI-PrOH	29,86	4,66	28,17	5,04	27,22	5,26
син QDI-CIPh	6,94	3,74	5,54	4,08	4,64	4,33
син QDI-PrOH	32,97	4,80	31,19	5,24	30,12	5,58
анти QDI-CIPh	9,14	1,34	10,52	1,62	18,88	1,84
анти QDI-PrOH	33,09	4,80	11,52	5,19	20,54	5,24

1. В смеси «тиофенол-хинонимин-растворитель» образуется ряд молекулярных комплексов, прочность которых составляет величину 10 - 30 кДж моль<sup>-1</sup>, что характерно для энергии образования комплексов за счет межмолекулярных взаимодействий.

2. Предреакционные комплексы, образующиеся по ходу реакции, имеют молекулярную природу. Образование таких не «подготавливает» систему к последующим реакциям.

3. Процессы сольватации и комплексообразования не являются главной причиной ускорения реакции при увеличении содержания пропанола-1 в растворителе.