



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XV
ВЫП. 2(54)
Август 1978

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XV
ВЫП. 2(54)
Август 1978

ТАРТУ

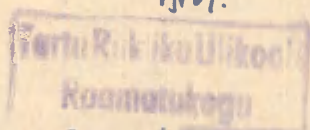
Редакционная коллегия:

В.Пальм (отв. редактор)

Ю.Халдна

И.Коппель

Анн.



5041 ~~1.990~~

СОДЕРЖАНИЕ

Я.Б. Штейнберг, С.С. Ткаченко, Ю.Е. Герасименко, Галоидпроизводные I-аминоантрахинона. III. Хлорирование I-аминоантрахинона и его монохлорпроизводных в присутствии N,N-диметилацетамида.....	155
Р.Х. Зачеславская, Л.Я. Раппопорт, Г.Н. Петров, Б.А. Трофимов, Квантово-химическое исследование виниловых эфиров и сульфидов. II. Расчетные (MINDO/2) энергии молекулярных орбиталей и потенциалы ионизации.....	163
Р.С. Иниязов, А.А. Авикусаар, Специфическое фосфонилирование сывороточного альбумина.....	177
С.В. Богатков, Л.В. Быстров, Р.И. Кругликова, Влияние структуры алифатических аминов на их ассоциацию с фенолом.....	180
Ю.Л. Халдна, Я.Ю. Вене, Л.Р. Орасте, Зависимость дифференциально-кондуктометрического эффекта от структуры сильных оснований. IV. Метилзамещенные аммониевые ионы в водных растворах хлорной кислоты.....	195
В.В. Овчинников, Л.В. Костикова, Р.А. Черкасов, А.Н. Пудовик, Реакционная способность циклических производных кислот фосфора. Константы β -дитиофосфорилированных пропионовых кислот и их реакционная способность в реакции с дифенилдиазометаном.....	203
Б.И. Истомин, В.А. Баранский, Неаддитивное влияние строения и среды на некоторые равновесные процессы с переносом протона.....	215
Б.И. Истомин, Явление изопараметричности в химических сдвигах ЯМР ^{13}C 1,4-дизамещенных бензолов..	226

- Б.И. Истомин, В.А. Баранский, III и
взаимосвязь свойств со строением в ряду фосфор-
органических соединений. 5. Сравнение резонансных
вкладов некоторых заместителей в pK_a фосфорорга-
нических и карбоновых кислот.....231
- В.А. Баранский, Б.И. Истомин, III и
взаимосвязь свойств со строением в ряду фосфорор-
ганических соединений. 4. Анализ pK_a кислот
 $X_1X_2P(O)OH$ в водно-спиртовых смесях.....239
- В.М. Нуммерт, М.В. Пирсалу, Изучение ки-
нетики гидролиза бензоатов. XII. Щелочной гидро-
лиз алкилбензоатов в присутствии добавок $NaClO_4$
и $NaCl(I)$ 249
- Ю.Л. Халдина, Л.Р. Оресте, Зависимость диффе-
ренциально-кондуктометрического эффекта от струк-
туры сильных оснований. У. Аддитивность изучаемо-
го эффекта.....267
- М.С. Салахов, Н.Ф. Мусаева, А.А. Алес-
керов, С.Н. Сулейманов, Кинетика и
механизм реакции диеновой конденсации гексахлор-
циклопентадиена с циклическими диенофилами. X. Ко-
личественная оценка вклада метильной группы N -
(p -арил)-имидов цис, цис-3-метил-4-циклогексен-1,2
-дикарбоновой кислоты в кинетику реакции с гекса-
хлорциклопентадиеном; изопараметрическая зави-
симость.....272
- Б.И. Истомин, В.А. Баранский, А.В. Ка-
лабина, III и взаимосвязь свойств со строени-
ем в ряду фосфорорганических соединений. 6. Взаимо-
связь между величинами pK_a фосфоновых и карбоновых
кислот в воде.....284

ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫЕ 1-АМИНОАНТРАХИНОНА

И. Хлорирование 1-аминоантрахинона и его монохлорпроизводных в присутствии *N,N*-диметилацетамид.

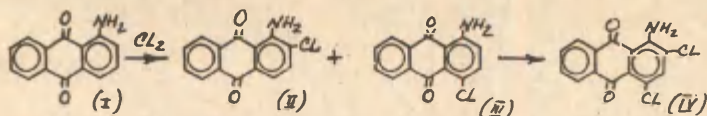
Я.В.Штеймберг, С.С.Ткаченко, Д.В.Герасименко

Научно-исследовательский институт органических
полупродуктов и красителей, Рубежное

Поступило 2 апреля 1978 г.

Исследована кинетика хлорирования 1-аминоантрахинона и его 2- и 4-монохлорпроизводных в присутствии *N,N*-диметилацетамид (ДМАА) при 5 15° . Обнаружен катализ ДМАА. Между наблюдаемыми константами скорости второго порядка и концентрацией ДМАА имеется линейная зависимость. Рассчитаны некаталитическая (K_2) и каталитическая (K_3) константы скорости реакции и мера каталитического эффекта (K_3/K_2).

Ранее [1] установлено, что резкое замедление скорости превращения 1-аминоантрахинона (I) в 2,4-дихлор-1-аминоантрахинон (IV) при хлорировании в органическом растворителе (хлорбензоле) после 50% превращения исходного амина, связано с образованием хлористоводородных солей (I) и 4-хлор (I), которые выводят часть аминов из сферы реакции:



В связи с этим мы исследовали кинетику хлорирования (I) и его 2- и 4-моноклорпроизводных (II и III) в условиях, исключающих образование хлоргидратов → в присутствии кислотсвязывающего агента *N,N*-диметилацетамида ($pK_a = -0,19$ [2]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДМАА очищали вакуум-перегонкой $n_D^{25} = 1,435$ [3], хлорбензол, амины (I), (II), (III) очищены по [1]. Соответствующие количества хлорбензольного раствора ДМАА, известной концентрации, вносили в мерную колбу, емкость 100 мл, содержащую хлорбензольный раствор аминов (I), (II) или (III), и доводили хлорбензолом до метки. Реакцию осуществляли смешением эквимолекулярных количеств хлорбензольных растворов соответствующего амина и хлора.

Приготовление растворов и выполнение кинетических измерений проводили по ранее описанной методике [1] при температурах 5 и 15°. Предварительно установлено, что в выбранных условиях ДМАА не хлорируется (концентрация хлора в хлорбензольных растворах хлора и ДМАА остается постоянной). Каждое кинетическое измерение проводили 2-3 раза. Константу скорости хлорирования вычисляли по уравнению (I):

$$K = \frac{x}{at(a-x)} \quad (I),$$

где a — начальная концентрация амина, равная концентрации хлора, моль·л⁻¹

x — текущая концентрация образующегося хлорпроизводного, моль·л⁻¹

В таблице приведены результаты измерения констант скоростей хлорирования I-аминоантрахинона и его моноклор-

производных (II и III). Энергии активации и предэкспоненциальный множитель рассчитывали методом наименьших квадратов [4].

Обсуждение результатов.

Предполагалось, что добавка ДМАА свяжет выделяющийся во время реакции хлористый водород, тем самым, увеличит скорость хлорирования более основных [5], обычно образующих хлоргидраты аминов (I) и (III) и не скажется на скорости хлорирования сравнительно слабоосновного амина (II). Как видно из таблицы, присутствие ДМАА, повышая скорость хлорирования, приводит к увеличению констант скоростей хлорирования монохлорзамещенных (II) и (III); константа скорости амина (I) остается неизменной. Для соединений II и III наблюдается значительное снижение энергии активации (с 15,5 и 10,7 до 4,8 и 4,9 ккал/моль соответственно). Несмотря на сложность системы кинетика реакций соединений I, II и III удовлетворительно описывается уравнением (1). Установлено, что увеличение концентрации ДМАА [B] приводит к увеличению констант скоростей хлорирования аминов (II) и (III), причем между наблюдаемой константой скорости (K_H), вычисленной по уравнению второго порядка, и концентрацией ДМАА имеется линейная зависимость (см. рис. I, 2), которая обычно наблюдается для катализа основаниями (в частности, аминами) в процессах ароматического нуклеофильного замещения [6].

Полученные прямые (см. рис. I, 2) зависимости K_H от концентрации ДМАА отсекают от оси ординат отрезки численно равные константам скоростей некаталитического процесса (K_2). Тангенс угла наклона прямой дает значение константы скорости каталитической реакции (K_3). Наблюдаемая константа скорости (K_H) подчиняется уравнению (3):

$$K_H = K_2 + K_3 [B] \quad (3),$$

где: K_2 (л/моль · сек) и K_3 (л²/моль² · сек) соответствен-

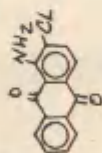
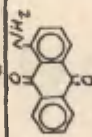
Таблица
Кинетика хлорирования I-аминоантрахинона и его монохлорированных
хлоров в хлорбензоле в присутствии ДМАА при 5 и 150°C.

Соединение	Концентрация, м/л		Тем- пе- ра- ту- ра, °C	Константы скорости					K_3/K_2	E ккал моль	lg A
	ам- ин	ДМАА		K_2	K_3	K_4	K_5	K_6			
I	0,0025	-	5	I, I	I, I						
	0,0025	0,00294	5	-	I, 0						
	0,01	-	5	0,0052 [±] 0,02	-	0,0052			-	10,7	
	0,01	0,0110	5	0,0052	0,465	0,015 [±] 0,001			90	4,9	3,70
	0,01	0,0475	5	0,0052	0,465	0,030 [±] 0,002					

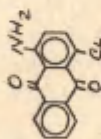
Nc1ccc2c(c1)c(=O)c3ccccc3c2=O

Nc1ccc2c(c1)c(=O)c3ccccc3c2=OCl

* Концентрация амина равна концентрации хлора.



I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,01	0,105	5	0,0052	0,465	0,052 [±] 0,03				
0,01	0,0228	15			0,021 [±] 0,04				
0,0025	-	5	0,027 [±] 0,002	-	0,027 - 15,5				
0,0025	0,0077	5	0,027	24,5	0,26 [±] 905 4,8 3,18 0,01				
0,0025	0,0200	5	0,027	24,5	0,59 [±] 0,03				
0,0025	0,0396	5	0,027	24,5	1,10 [±] 0,05				
0,0025	0,00796	15	0,027	24,5	0,35 [±] 0,005				



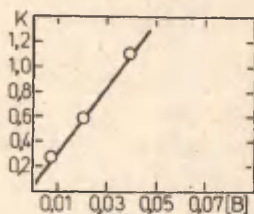


Рис. 1. 4-хлор-1-аминоантрахинон.

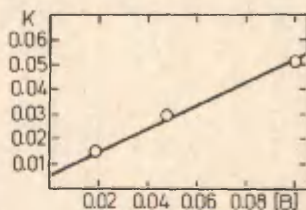


Рис. 2. 2-хлор-1-аминоантрахинон

Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации ДМАА.

но константы скорости некаталитической и каталитической реакций. Следовательно, в данной реакции имеет место катализ ДМАА. Нами не найдены данные о катализе подобного рода в реакциях хлорирования. Пользуясь терминологией, принятой в ароматическом нуклеофильном замещении [6], мы вычисляли меру каталитического эффекта K_3/K_2 , которая является характеристикой эффективности действия катализатора. Эта величина равна 90 и 905 для соединений II и III соответственно. В случае хлорирования 1-аминоантрахинона выявить каталитическое воздействие ДМАА не удалось. По-видимому, вследствие большой скорости некаталитического процесса, а также невысокой концентрации самого ДМАА. Аналогичный пример освещен в [7], где при сравнении взаимодействия с едким натром натриевых солей бензол- и 2-нафталинсульфокислот установлен соответственно значительный и весьма слабый каталитический эффект гидроксильных ионов вследствие небольшого вклада каталитического пути для 2-нафталинсульфокислоты.

Механизм действия ДМАА как катализатора не ясен. Можно полагать, что по аналогии с данными [8], здесь имеет место нуклеофильный катализ в электрофильном замещении вследствие образования комплексов хлора с ДМАА. Не исключается, однако, возможность того, что в рассматриваемом процессе реализуется механизм реакции хлорирования с участием комплекса с переносом заряда подобно тому, как это описано в [9] для галоидирования олефинов.

Сделанное нами наблюдение о катализе ДМАА позволяет объяснить появившееся в патентной литературе упоминание о введении добавок ДМАА для улучшения хлорирования нафтохинона [10], а также использование ДМАА в качестве среды при хлорировании некоторых ароматических соединений [11].

Авторы признательны доктору С.М.Шейну за интерес к работе и обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Е.Герасименко, С.С.Ткаченко, Я.Б.Штейнберг
Реакц.способн.орг.соед., 6, 1102 (1969).
2. A.R.Goldfarb, A.Mele, N.Gutstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6194 (1955).
3. J.A.Mitchell, E.E.Red, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1879 (1931).
4. К.Неницеску "Общая химия" изд."Мир", М., 277 (1968).
5. Ю.Е.Герасименко, С.С.Ткаченко, Я.Б.Штейнберг
Реакц.способн.орг.соедин., 6, 1065 (1969).
6. Д.Ф.Баннет в кн."Теоретическая органическая химия", ИИЛ, 181 (1963); С.Д.Росс в кн. "Современные проблемы физической органической химии", изд."Мир", 33 (1967).
7. С.М.Шейн, В.П.Русов, ЖОРХ, II, 96 (1975).
8. И.П.Белецкая, ВХО, 12, 3 (1967), И.П.Белецкая, А.Л.Курц, Н.К.Генкина, О.А.Реутов, ЖОРХ, 4, 1120 (1968).

9. Г.Б.Сергеев, Д.А.Сергучев, В.В.Смирнов, Усп.химии, 42,
1545 (1973), Г.Б.Сергеев, ВХО, 19, 285 (1974).
10. Англ.пат.1102849; С.А.69, 18906 (1968).
11. Пат.ДРГ 1493566 (1969).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И СУЛЬФИДОВ.

П. Расчётные (MINDO/2) энергии молекулярных орбиталей и потенциалы ионизации.

Р.Х.Зачеславская, Л.Я.Раппопорт, Г.Н.Петров,
Б.А.Трофимов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им.С.В.Лебедева, Ленинград.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР.

Поступило 4 апреля 1978 г.

На основании расчётных данных по схеме MINDO/2 проанализирована реакционная способность виниловых эфиров в электрофильных реакциях присоединения и сделана попытка интерпретации фотоэлектронных спектров ненасыщенных эфиров.

В предыдущем сообщении¹ сопоставлялась реакционная способность некоторых виниловых эфиров в электрофильных реакциях присоединения с данными расчёта электронной структуры этих молекул. Индексами реакционной способности молекул в реакциях с электрофилами могут служить также потенциалы ионизации, поскольку в пределах одного класса соединений должна существовать симбатность между способностью электронной оболочки отдавать электрон и её способностью стабилизировать образующийся в результате атаки электрофила катионоидный центр.

В то же время, теорема Купманса² позволяет интерпретировать и предсказывать фотоэлектронный спектр по данным квантово-химических расчётов

(см., например, ³).

По-видимому, наиболее оправданным для таких корреляций является изучение серии молекул, содержащих одну и ту же структурную группу (см. сравнительное изучение цианидов ³, цианодиенов ⁴, углеводов ⁵).

В этом сообщении рассматривается ряд виниловых ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$) и аллиловых ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$) эфиров, которые могут в дальнейшем служить моделями и сложных бифункциональных винилокисоединений, т.к. введение второй винилокисигруппы на значительном расстоянии от первой несущественно влияет на зарядовое распределение ¹.

Расчеты проводились методом ССП МО ЛКАО в приближении MINDO/2 на ЭВМ БЭСМ-6. В качестве базиса при расчетах использовались слейтеровские орбитали: 1S для атомов водорода, 2s и 2p для атомов углерода и кислорода. Значения полуэмпирических параметров взяты из ^{6,7}.

Изменение в энергии граничной орбитали молекул винилового эфира в зависимости от заместителей является мерой влияния заместителей на первый ионизационный потенциал и дает возможность оценить относительную активность винилового эфира в реакциях с электрофилами.

Поскольку теорема Купманса носит приближенный характер, при сравнении экспериментальных потенциалов ионизации (I) и расчетных значений энергий граничной МО (E) (таблица I) вводятся эмпирические поправки различного рода ^{3,4,5}, например, предлагаемый в ряде работ корректирующий фактор 0,92 ⁸.

Данные таблицы I обрабатывались методом наименьших квадратов по корреляционному уравнению:

$$I = \alpha_0 + \alpha_1 E,$$

где α_0 и α_1 — эмпирические параметры корреляции.

Таблица I

Энергии высшей занятой МО ненасыщенных эфиров и потенциалы ионизации

№	Соединение	-E, эв	$I^{(ж)}$, эв	$I^{(жж)}$, эв
1	$CH_2=CHOSCH_3$ (транс)	9,52	8,76	9,13 ⁹
	$CH_2=CHOSCH_3$ (цис)	9,62	8,84	8,93 ¹⁰
2	$CH_2=CHOC_3H_7$ ***	9,50	8,74	8,86
3	$CH_2=CHOC_6H_5$	8,91	8,20	8,49
4	$CH_2=CHOSCH=CH_2$	9,32	8,56	
5	$CH_2=CHCH_2OC_2H_5$	9,86	9,07	9,60
6	$CH_2=CHCH_2OC_6H_5$	8,96	8,24	8,31
7	$(CH_2=CHCH_2)_2O$	9,83	9,20	9,64
8	$C_6H_5OC_2H_5$	8,98	8,25	8,36

ж) $I' = -0,92$ Е

xx) Экспериментальные значения I (кроме метилвинилового эфира), как и в таблицах 2,3,4, получены Р.И.Пиквером и У.Х.Мельдером методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) на установке II.

xxx) Далее все результаты приводятся для плоских форм.

Анализировались две выборки: все ненасыщенные эфиры таблицы I (уравнение 1) и та же группа эфиров без этилфенилового (уравнение 2)

$$I = -3,112(+0,330) + 1,281(+0,035)E \quad (1)$$

$$R = 0,972 ; \quad S_0 = 0,12 ;$$

$$I = -2,933(+0,366) + 1,263(+0,039)E \quad (2)$$

$$R = 0,965 ; \quad S_0 = 0,13,$$

где R и S_0 - коэффициент и стандартная ошибка корреляции, соответственно.

В скобках приведены доверительные интервалы коэффициентов регрессии.

Прямолинейная зависимость выполняется достаточно хорошо в обоих случаях (относительно высокие значения R и небольшие средневыворочные дисперсии) (рис. I), и полученными уравнениями можно пользоваться для предсказания первых потенциалов ионизации эфиров, исходя из расчётных данных, хотя, возможно, следует расширить набор соединений, как это сделано при оценке влияния соседних кратных связей и гетероатомов на потенциалы ионизации спиртов и эфиров¹².

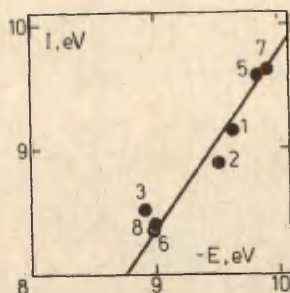


Рис. I. Зависимость экспериментально полученного (ФЭС) первого потенциала ионизации от энергии граничной орбитали ($\text{MINDO}/2$) (Нумерация соединений та же, что и в таблице I).

Характер МО и фотоэлектронные спектры виниловых эфиров
 $C^{\beta}H_2 = C^{\alpha}HOR$

R	Тип МО*	-E, эВ	I, эВ	Коэффициенты МО для атомов			
				0	C ^α	C ^β	C _R
CH ₃	π	9,62	9,13	-0,52	0,47	0,70	0,03
	σ	10,62	12,06	0,15	0,01	0,07	-0,01
				0,50	-0,26	0,23	-0,29
				-0,29	0,19	-0,33	0,13
	π	11,68	12,48	0,55	0,40	0,27	-0,44
	σ	11,85	13,36	-0,04	-0,01	0,02	0,05
-0,52				0,15	-0,20	0,09	
-0,20				0,30	-0,36	0,19	
σ	12,50	14,27	0	0,12	0,15	-0,06	
			0,12	-0,09	0,33	0,43	
			0,24	0,27	0,22	0,21	
σ	14,24	16,04	0,12	-0,15	-0,01	-0,07	
			0,20	0,36	-0,34	-0,07	
			-0,58	-0,15	0,22	0,33	

Продолжение таблицы 2

$\sigma_{\Sigma H_7}$	σ	9,50	8,86	-0,54	0,47	0,67	0,09	-0,01	-0,02
	σ	10,62	11,39	-0,05	0,03	-0,05	0,09	0,07	-0,05
				-0,31	0,28	-0,23	0,39	-0,48	0,32
				-0,05	-0,08	0,08	0,24	0,17	0
	σ	11,11	12,67	0,25	0,25	0,21	-0,36	0,42	-0,17
		11,28	14,42	0,12	-0,06	-0,09	-0,11	-0,02	0,02
				0,08	0,07	-0,11	0,05	0,12	-0,08
				0,58	-0,35	0,33	-0,10	-0,02	0,06
	σ	11,86	16,77	-0,03	0,05	0,02	0,08	0,12	0,15
				0,24	-0,04	0,11	-0,01	0,19	-0,24
				-0,23	-0,05	0,12	0,24	-0,46	0,38
	σ	11,93		-0,40	-0,30	-0,22	0,26	0,28	-0,44

Продолжение таблицы 2

C ₆ H ₅	8,9I	8,49	0,46	-0,20	-0,35	-0,37	-0,35	0,14	0,46	0,22	-0,29
	9,16	9,33	-0,06	-0,10	0,09	0,03	0,04	-0,02	0,06	-0,02	0,04
			-0,10	-0,09	0,11	0,08	-0,18	0,09	-0,22	0,24	-0,38
			-0,27	0,39	-0,16	0,21	-0,09	0,08	-0,12	0,05	0,23
	9,74	11,69	-0,01	-0,11	-0,13	0,09	-0,45	-0,52	-0,11	0,41	0,55
	9,95	12,60	0,22	-0,51	-0,61	0,31	0,25	-0,05	-0,31	-0,27	0
	10,29	14,11	0,01	0,05	-0,03	-0,06	0,08	-0,05	-0,07	0,06	-0,03
			0,10	0,08	-0,04	0,10	0,02	-0,04	0,12	-0,18	0,25
			-0,19	-0,13	0,10	0,25	-0,28	0,32	-0,31	0,28	-0,31
	10,86	15,60	-0,01	0	-0,10	0,07	-0,04	-0,06	-0,02	0,08	-0,15
			-0,31	0,27	-0,26	0,32	-0,40	0,36	-0,17	0,13	0,06
			0,14	-0,15	0,13	0,05	0,04	-0,07	0,03	0,06	0,03
CH ₂ =	9,32		-0,53	0,32	0,51						
=CH ₂	10,47		0	0,48	0,52						
	11,04		0	-0,03	0,11						
			0,13	-0,31	0,26						
			0	0,28	-0,25						

Продолжение таблицы 2

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	σ	II,64	0,12	-0,09	-0,07
			0	0	-0,06
			0,67	-0,22	0,22
	σ	II,92	0	-0,05	-0,04
			-0,49	0,21	-0,28
			0	0,14	-0,25
	σ	I3,23	0,22	-0,03	-0,01
			0	-0,15	-0,06
			0,48	0	-0,41

*) Поскольку вычисленные энергии соседних низколежащих занятых МО достаточно близки между собой, мы отдаём отчёт в относительности порядка чередования π - и σ - уровней.

хх) Приводятся коэффициенты при P_z -АО для π - орбиталей, при S , P_x , P_y -АО - для σ -орбиталей.

Таблица 3

Характер МО и фотоэлектронные спектры алиловых эфиров
 $C^A H_2 = C^A H C^{sp^3} H_2 O R$

R	Тип МО	-E, эв	I, эв	Коэффициенты МО для атомов					
				0	C^A	C^B	C^{sp^3}	C_R	
C_2H_5	π	9,86	9,60	0,36	0,52	0,60	-0,27	0	0,01
				0,04	0,05	-0,07	0,12	0,02	-0,09
				0,28	0,48	-0,26	-0,45	-0,19	0,14
	σ	10,27	10,18	0,14	0,10	0,15	-0,04	-0,21	0,22
	π	10,47	11,44	0,63	-0,24	-0,26	0,03	-0,35	0,24
	σ	11,24	12,20	-0,17	0,03	0,01	0,12	0,14	0,15
				0,32	0,13	-0,01	-0,05	-0,11	-0,08
				-0,55	0,55	-0,08	0,22	0,34	-0,33

Продолжение таблицы 3

Π 11,87	13,31	0,46	0,30	-0,26	-0,25	-0,29	-0,39				
Γ 12,05	14,56	0,06 0,23 0,27	-0,03 -0,11 0,28	-0,08 -0,03 -0,22	-0,05 0,10 -0,24	-0,04 -0,16 0,14	0 0,42 -0,19				
Π 8,96	8,31	-0,40	-0,02	-0,03	0,02	0,45	0,38	-0,17	-0,53	-0,26	-0,31
Π 9,58	9,24	-0,04	-0,14	-0,17	0,12	-0,08	0,45	0,50	0,07	-0,43	-0,52
Γ 9,67	9,93	0,06 -0,10 0,25	-0,04 -0,12 0	-0,01 0,01 0,02	0 0,11 -0,18	-0,02 0,04 -0,35	-0,06 0,08 0,28	0,04 -0,01 -0,23	-0,02 0,05 0,30	-0,04 -0,06 -0,26	-0,04 0,01 0,38
Π 10,04	11,00	-0,18	-0,55	-0,62	0,24	-0,11	-0,18	-0,10	0,07	0,17	0,13
Γ 10,29	11,42	0,01 -0,38 -0,05	-0,04 -0,29 -0,10	0,06 0,17 0,12	-0,10 0,26 0,08	0,06 0,22 0,05	-0,04 -0,33 -0,06	-0,02 0,33 -0,02	0,03 -0,25 0,02	0,01 0,23 0,03	-0,03 -0,21 0,04
Γ 10,35	12,18	-0,06 0,02 0,10	0,05 0,40 0,04	-0,03 -0,18 -0,10	0,06 -0,39 0,07	0,07 -0,06 -0,17	-0,07 -0,08 0,16	0,05 0,10 -0,13	0,07 -0,24 0,03	-0,05 0,28 0	0,03 -0,35 -0,03

Продолжение таблицы 3

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	π	9,83	9,64	-0,46	-0,34	-0,40	0,17
	π	9,85	10,13	0	0,41	0,47	-0,22
	σ	9,97	11,54	0	0,05	-0,06	0,06
				0,27	0,39	-0,19	-0,37
				0,19	0,09	-0,12	-0,07
	σ	10,96	12,69	0,17	-0,03	0,01	-0,18
				-0,26	-0,32	0,16	0,25
				0,37	-0,06	0,11	-0,18
	π	11,02	13,68	0,73	-0,32	-0,31	-0,09
	σ	11,74	14,51	0,10	-0,05	-0,01	0,08
				-0,35	0,13	0,26	-0,16
				-0,50	-0,10	0,11	-0,14

Таблица 4

Характер МО и фотоэлектронный спектр этилфенильного эфира $C_6H_5-OC_2H_5$

Тип МО	-Е эв	I, эв	Коэффициенты МО для атомов									
			0	$C(sp^3)$			$C(sp^2)$					
π	8,98	8,36	-0,40	0,02	-0,01	0,45	0,38	-0,17	-0,53	-0,26	0,32	
π	9,61	9,25	-0,03	0,09	-0,04	-0,06	0,47	0,51	0,06	-0,45	-0,54	
σ	9,68	10,89	-0,06	-0,01	0,06	0,02	0,06	-0,05	0,02	0,04	-0,05	
			0,07	-0,09	0,09	-0,02	-0,10	0,02	-0,05	0,07	-0,01	
			-0,25	0,18	-0,04	0,35	-0,29	0,23	0,30	0,26	-0,37	
σ	10,31	11,38	-0,02	-0,04	0	0,09	-0,08	0,01	0,07	-0,02	-0,04	
			-0,29	-0,05	0,03	0,13	-0,30	0,32	-0,34	0,36	-0,38	
			0,02	0,10	-0,09	-0,08	0,06	0,11	0,05	0,01	0,02	
π	10,88	12,06	0,48	-0,41	0,31	0,20	0,10	-0,05	-0,18	-0,13	-0,07	
σ	10,92	14,03	0,04	-0,04	-0,17	0,01	0	-0,06	-0,05	0,06	-0,08	
			-0,32	0,46	-0,46	0,22	-0,19	0,18	0,03	-0,09	0,17	
			-0,01	-0,05	0	0,19	-0,18	0,12	0	0,03	0,10	

Сопоставляя первые потенциалы ионизации ненасыщенных эфиров с их реакционной способностью в электрофильных реакциях^{12,13,14}, можно прийти к заключению, что антибатность этих параметров не всегда сохраняется.

В то же время, сравнение квадратов коэффициентов высшей занятой МО (коэффициенты МО даны в таблицах 2, 3 и 4) обнаруживает, что в молекулах алкилвиниловых эфиров основной вклад в неё вносят $P_z - AO$ атомов винилокси-группы, причём вклад $P_z - AO$ β -углеродного атома доминирующий (квадрат коэффициента $P_z - AO$ $\alpha - C$ примерно 0,25, $\beta - C$ - примерно 0,5). Следовательно эта π -МО должна служить фактором, контролирующим реакционную способность винилокси-группы.

В молекулах алкилаллиловых эфиров характер граничной орбитали остается таким же.

В молекулах ароматических эфиров значительный вклад в высшую занятую МО принадлежит π -орбитали бензольного кольца (таблицы 2, 3, 4).

Этим, несомненно, обусловлено то, что, например, арилвиниловые эфиры, несмотря на их более низкий первый потенциал ионизации по сравнению с алкилвиниловыми эфирами, значительно менее активны во всех реакциях электрофильного присоединения по двойной связи.

Этот вывод соответствует результатам работы¹², где обнаружено сильное отклонение точки винилфенилового эфира от корреляционной прямой, связывающий потенциалы ионизации алкилвиниловых эфиров с индукционными константами σ^* , которые в свою очередь, прямо определяют реакционную способность виниловых эфиров в электрофильных процессах^{15,16,17}.

Авторы благодарны Ю.Л.Фролову за критическое прочтение рукописи и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

- I. Р.Х.Зачеславская, Л.Я.Раппопорт, В.А.Трофимов, Г.Н.Петров. Реакц.способн.орг,соедин.,13, вып.3(47), 416(1976).
2. Т.Коопmans, Physica, 1, 1041 (1934).
3. P.Raybutt, M.F.Guest, and J.H.Hillier, Mol.Phys.,25,5, 1073 (1973).
4. K.Houk, L.Mumehausen, Journ. Amer.Chem.Soc.,98,4 (1976).
5. L.Asbrink,C.Fridh, and E.Lindholm, Journ. Amer.Chem. Soc.,94, 15(1972).
6. N.C.Paird and M.J.S.Dewar. J.Chem. Phys.,50,3(1968).
7. N.Bodor, M.J.S.Dewar, A.Harget, and E.Haselbach, Journ. Amer.Chem.Soc.,92,13 (1970).
8. M.B.Robin, H.Baser, N.A.Kuebler, E.B.Kaplan, and J.Meinwald, J.Chem.Phys.,48,5037(1970).
9. C.W.Mines, H.W.Thompson, Spectroch. Acta, 29A, 1377 (1973)
10. R.R.Bernecker and F.A.Long, J.Phys. Chem.,65,1565 (1961).
11. Я.Я.Виллем, Р.И.Пиквер, О.В.Сакс. Ученые записки тартуского государственного университета, вып.320, Труды по аэроионизации и электроаэрозолям,VI,Тарту, 330 (1973).
12. Е.А.Трофимов, У.Х.Мельдер, Р.И.Пиквер, Е.П.Вялых, Н.А.Недоля, Изв.АН СССР, сер.хим.,1974,12.2731.
13. A.Ledwith and H.J.Woods, J.Chem. Soc(B), 310(1970).

14. Г.Г.Балезина, В.М.Власов, Н.М.Дериглазов,
С.Ф.Малишева, ЖОХ, XLV, 1869 (1975).
15. Б.А.Трофимов, И.С.Емельянов, М.Э.Ясельман,
А.С.Атавин, Б.В.Прокопьев, А.В.Гусаров,
Г.Н.Ванюхин, Реакц. способн.орг.соедин. 6,
вып.4 (22), 934 (1969).
16. Б.А.Трофимов, И.С.Емельянов, там же, 7,
вып.3 (25), 564 (1970).
17. Б.А.Трофимов, О.Н.Вылегжанин, Н.А.Недоля,
там же, 7, вып.3 (25), 588 (1970).

СПЕЦИФИЧЕСКОЕ ФОСФОНИЛИРОВАНИЕ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА
(Предварительное сообщение)

Р. Синиярв, А. Аавиксаар

Сектор биохимии Института кибернетики АН ЭССР,
Таллин 200026, п/я 670, Эстонская ССР

Поступило 12 апреля 1978 г.

Показано, что одна группа в сывороточном альбумине человека специфически фосфонируется в реакции с О-н-пропил-п-нитрофенилметилфосфонатом. Бимолекулярная константа скорости реакции составляет $10,0 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ при 25°C и pH 6,9.

В литературе¹⁻³ показано, что сывороточные альбумины человека и быка быстро реагируют с п-нитрофенилацетатом (НФА) по кинетике двухфазного процесса. В начальной очень быстрой фазе селективно ацетируется одна группа в сывороточном альбумине^{2,3}. Выделение п-нитрофенола в последующей более медленной фазе объясняют² каталитическим гидролизом НФА. Тильдоном и др.² было отмечено, что диизопропилфторфосфат в концентрации $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ не оказывает влияния на "вспышку" и на каталитическую реакцию.

В данном сообщении нами показано, что сывороточный альбумин специфически реагирует с фосфорорганическим соединением О-н-пропил-п-нитрофенил-метилфосфонатом (НФФ). Кинетика реакции регистрировалась по поглощению п-нитрофенолят-аниона (D) при 400 нм. Полученные данные обрабатывали с помощью дифференциального метода Рудакова⁴, согласно уравнению

$$\ln \psi = -k\tau + \ln (\varphi_\infty - \varphi_0)k,$$

где $\psi = \frac{A\varphi}{\Delta\tau}$ и $\varphi = D$.

На рисунке I показана типичная зависимость $\ln \psi$ от τ для реакции сывороточного альбумина человека (САЧ) в условиях

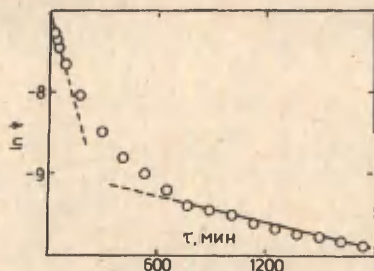


Рис. 1. Обработка кинетических данных по реакции сывороточного альбумина человека (САЧ) с 0-н-пропил-п-нитрофенил-метилфосфонатом (НФФ) с помощью дифференциального метода Рудакова ⁴. Температура 25°C, pH 7,1, 0,04 М Na-веронал-HCl буфер с содержанием 1,1 об.% этанола, [САЧ] = $8,4 \cdot 10^{-6}$ М, [НФФ] = $5,3 \cdot 10^{-4}$ М.

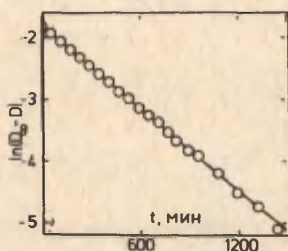


Рис. 2. Зависимость $\ln(D_{\infty} - D)$ от t для реакции специфического фосфонирования одной функциональной группы в молекуле САЧ под действием НФФ в условиях большого избытка САЧ. Температура 25°C, pH 6,9, 0,04 М Na-веронал-HCl буфер с содержанием 1,1 об.% этанола, [НФФ] = $2,1 \cdot 10^{-5}$ М, [САЧ] = $2,3 \cdot 10^{-4}$ М;
 $k_{II} = 10,0 \pm 0,1 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

большого избытка НФФ. Как следует из соотношения наклонов на графике, начальная фаза реакции примерно в 16 раз быстрее последующей фазы ($k = 8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ и $5 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, соответственно). Экстраполяция $\ln \psi$ к $\tau = 0$ указывает на стехиометрическое выделение п-нитрофенола в первой фазе реакции между САЧ и НФФ (при $\tau = 0 \ln(\psi_{\infty} - \psi_0)k = \ln \psi$, откуда можно вычислить D_{∞}). В ходе всей реакции выделялось примерно три моля п-нитрофенола на один моль САЧ.

Кинетика реакции между бычьим альбумином и НФФ была аналогична кинетике реакции между САЧ и НФФ.

Для точного определения константы скорости первой реакции мы регистрировали кинетику процесса в условиях большого избытка САЧ по отношению к НФФ. Так как скорость первой реакции намного превышает скорость второй реакции, то наблюдаемая кинетика выделения п-нитрофенола в случае большого избытка САЧ практически соответствует кинетике первой реакции, и параметр D_{∞} может быть определен непосредственно из регистрируемой кинетической кривой в координатах D от t . Зависимость $\ln(D_{\infty} - D)$ от t , соответствующая кинетике первого порядка, приведена на рисунке 2. Обработка этих данных методом наименьших квадратов дала для реакции специфического фосфонилирования одной функциональной группы в молекуле САЧ бимолекулярную константу скорости $10,0 \pm 0,1 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

В нашей лаборатории ведется работа для выяснения взаимосвязи между этой реакцией и реакцией быстрого ацетилирования САЧ под действием НФА.

Литература

1. J.J.Bruno, H.J.Ringold, Fed.Proc., 28, 840(1969)
2. J.T.Tildon, J.W.Ogilvie, J.Biol.Chem., 247, 1265(1972)
3. G.E.Means, M.L.Bender, Biochemistry, 14, 4989(1975)
4. Е.С.Рудаков, Кин. и кат., 1, 177(1960)

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА ИХ АССОЦИАЦИЮ С ФЕНОЛОМ

С.В.Богатков, Л.В.Быстров, Р.И.Кругликова

Московский институт тонкой химической
технологии им. М.В.Ломоносова

Поступило 25 апреля 1978 г.

С помощью ИК-спектроскопии определены константы ассоциации $K_{\text{асс}}$ фенола с 28 аминами. Показано, что зависимость $K_{\text{асс}}$ от структуры амина описывается модифицированным уравнением Тафта, учитывающим индукционный и стерический эффекты, причем последний характеризуется изостерными константами E_N .

Способность органических соединений образовывать водородную связь с каким-либо донором протона является важной характеристикой их основности. Данные на этот счет опубликованы в большом числе оригинальных работ, обзоров и монографий (см. напр.¹⁻⁵), однако примеры детального анализа влияния структуры оснований на характеристики образуемой или Н-связи довольно редки. Так, лишь в одной работе⁶ приведены экспериментальные данные по константам ассоциации фенола с большой серией алифатических аминов и сделана попытка их структурно-корреляционного анализа. Эти данные показывают, что и индукционный, и стерический эффекты существенно влияют на протоноакценторную способность аминов. Однако, при этом авторы использовали при оценке стерической доступности аминов суммирование E_s -констант заместителей у атома азота. Этот методически неправомерный прием, по-видимому, явился причиной распада корреляционной зависимости на три частных - для первичных, вторичных и третичных аминов. Подобное явление давно известно для протолитического равновесия аминов в воде⁸ и объяснялось сольватационными эффектами⁹. В по-

леднее время эта точка зрения была поставлена под сомнение¹⁰ и, во всяком случае, она непригодна при рассмотрении образования Н-связи в CCl_4 , где сольватационные эффекты не должны быть значительными.

Характеристики "донорности" соединений различных классов приведены в², однако они не могут быть использованы для анализа в связи с некоторыми методологическими ошибками, допущенными в этой работе. Так, корреляционные уравнения типа используемых в² корректно применять к величинам, имеющим размерность энергии (или свободной энергии) и к пропорциональным им величинам (например $\lg K$); к константам ассоциации такой подход неприменим. Кроме того, предложенное в² соотношение для $K_{\text{асс}}$ подразумевает независимость величин, характеризующих "донорность" (и "акцепторность") молекул, от партнера при образовании водородной связи; экспериментальные данные (см., например⁴) показывают, что это не так.

В связи с вышеизложенным была предпринята настоящая работа, целью которой являлось расширение данных о константах ассоциации аминов с фенолом и поиск общего способа описания их зависимости от структуры аминов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и приготовление растворов. Выбор оптимальных условий эксперимента. Все амины (см. табл. I) очищали фракционированием до совпадения их констант с приведенными в литературе^{*}. Предельные амины перед приготовлением рабочих растворов перегоняли над KOH. Чистоту веществ контролировали методом ГХ на приборе ХИ-69, детектор-катарометр, газ-носитель — гелий, колонка 150x4 мм о ПЭГ-6000 на целите 545. Четыреххлористый углерод очищали как описано в работе¹¹. Фенол марки "ч" перегоняли в вакууме (108°/58 мм), а затем кристаллизовали из н.-гексана.

*Пропаргиламин (№ 5, II, I2, I4, 20, 23) были получены и предоставлены нам В.М.Быстрым, за что авторы выражают свою благодарность.

Исходные растворы фенола в CCl_4 готовили в пикнометре (~ 100 мл) по весу фенола. Перед снятием спектра в пикнометр (~ 25 мл)* внесли микроприцем необходимый объем амина и разбавляли его раствором фенола из первого пикнометра. Так как объем амина составлял, как правило, менее 2,5% объема раствора фенола, разбавление последнего при этом не учитывали. Раствор амина для компенсации светопоглощения готовили аналогичным образом, разбавляя амин четыреххлористым углеродом.

Концентрацию фенола в рабочих растворах $C_{\text{АН}}^0$ варьировали от $8 \cdot 10^{-4}$ до $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация амина $C_{\text{Д}}^0$ была примерно в 10 раз выше. Для рабочих концентраций первичных и вторичных аминов перед проведением основных измерений получали их ИК-спектры в области $3100-3400 \text{ см}^{-1}$ с целью проверки отсутствия возможной самоассоциации с участием NH - и NH_2 -групп.

Для уменьшения ошибки определения константы равновесия применяли своего рода планирование эксперимента (в отношении концентраций реагентов). Используя некоторые положения теории ошибок,¹² можно показать, что предельная относительная погрешность измерения константы ассоциации $E(K)$ зависит от предельных относительных погрешностей в определении концентраций $C_{\text{АН}}^0$, $C_{\text{Д}}^0$ и $C_{\text{АН}}$ ($E(C_{\text{АН}}^0)$, $E(C_{\text{Д}}^0)$, $E(C_{\text{АН}})$) в соответствии с уравнением (1):

$$E(K) = \pm [C_{\text{АН}}^0 (\alpha + \omega) E(C_{\text{АН}}^0) + [(\alpha - \omega) C_{\text{АН}}^{-1}] E(C_{\text{АН}}) - C_{\text{Д}}^0 \alpha E(C_{\text{Д}}^0)] \quad (1)$$

*Объем каждого пикнометра был измерен с точностью до четвертого знака после запятой.

Этот раствор фенола использовали для приготовления рабочих растворов четырех различных аминов. Таким образом, проводя параллельные измерения (3-8 для одного амина), удавалось в некоторой мере устранить возможные систематические ошибки в приготовлении исходного раствора фенола.

где $\alpha = 1/(C_D^0 - C_{AH}^0)$, $\omega = 1/C_H$.^ж

Подставив в (I) конкретные экспериментальные значения C_{AH}^0 , C_D^0 , C_{AH} и C_H , можно получить численное выражение (2):

$$E(K) = \pm 0,965 [2,62E(C_{AH}^0) - 2,46E(C_{AH}) - E(C_D^0)]^{1/2} \quad (2)$$

Таким образом, существенный вклад в ошибку определения K_{acc} вносят как ошибка в определении начальной концентрации фенола, так и ошибка в определении его равновесной концентрации. В связи с этим нами была выбрана вышеописанная методика приготовления исходного раствора фенола, оказавшаяся оптимальной с точки зрения точности получаемой концентрации.

Для минимизации ошибки величины C_{AH} применялась специальная процедура подбора условий эксперимента. Известно¹³, что спектрофотометр типа UR-10 обеспечивает минимальную ошибку в определении концентрации, если оптическая плотность максимума соответствующей аналитической полосы поглощения равна 0,4343 (или близка к этому числу). Таким образом

$$C_{AH}^{opt} = \frac{0,4343}{\epsilon l} \quad (3)$$

Например, в данном эксперименте $C_{AH}^{opt} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; уравнение (3) получено из уравнения (8). Так как величина K_{acc} определяется выражением (4)

$$K_{acc} = \frac{C_H}{C_{AH}(C_D^0 - C_H)} \quad (4)$$

где $C_H = C_{AH}^0 - C_{AH}$, то

$$C_{AH}^0 = \left(\frac{C_D^0}{1/K_{acc} + C_{AH}} + 1 \right) C_{AH} \quad (5)$$

*Нижние индексы означают: D – электронодонор, AH – электроноакцептор, H – H-комплекс; верхний индекс (°) указывает на начальную, его отсутствие – на равновесную концентрацию.

^{жж}Даны средние из 8-ми измерений коэффициенты при E(C).

Задавшись величиной $z = C_D^0/C_{AH}^0$, можно получить следующие формулы для расчета оптимальных исходных концентраций:

$$(C_{AH}^0)^{opt} = \frac{\beta C_{AH}^{opt}}{\beta - z C_{AH}^{opt}}, \quad (C_D^0)^{opt} = z (C_{AH}^0)^{opt} \quad (6)$$

где $\beta = 1/K_{acc} + C_{AH}^{opt}$.

В ходе предварительного эксперимента были измерены константы ассоциации 12 аминов с фенолом и найдена приближенная зависимость

$$\lg K_{acc} \sim 0,17 R_{\text{аминна}} \quad (7)$$

(свободный член регрессии незначим, коэффициент корреляции 0,91).

Уравнение (7) позволило прогнозировать ориентировочные значения константы ассоциации фенола со следующими подлежащими исследованию аминами. Используя это предсказанное значение K_{acc} , по формулам (6) рассчитывали оптимальные исходные концентрации; проведя эксперимент и определив из него истинную величину константы равновесия, уточняли регрессионное уравнение (7), а затем повторяли указанную процедуру для следующего амина, реализуя таким образом в некотором смысле последовательное планирование эксперимента. При этом следует отметить, что, несмотря на приближенный характер зависимости (7), приводившему к отличному от C_{AH}^{opt} экспериментальному значению равновесной концентрации фенола, величина оптической плотности максимума ν_{OH} фенола в спланированных таким образом экспериментах всегда лежала в пределах 0,3–0,7, приводя к ошибке в определении C_{AH} не более 2,5%.

Методика спектральных измерений. Вычисление значений константы равновесия и энтальпии образования Н-комплекса. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-10 с призмой LiF. Использовали неразъемные кюветы толщиной $l = 1,5$ см с оптическими стеклами, прозрачными в области $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, и снабженные термометрами. ИК-спектры трехкомпонентных смесей регистрировали при скорости сканирования $50\text{ см}^{-1}/\text{мин}$,

масштаб записи $32 \text{ мм}/100 \text{ см}^{-1}$, спектральная ширина щели 4 см^{-1} в области $3000\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. При этом выяснялось:

- 1). Степень перекрытости полосы ν_{OH} "свободного" фенола с полосой поглощения ассоциата $\nu_{\text{OH}} \dots N$ (интенсивность пропускания света в минимуме между пиками должна быть более 92%);
- 2). Наличие некомпенсированного поглощения воды (дублет 3615 и 3710 см^{-1}). Присутствие сигнала при 3615 см^{-1} вызывает оптическую плотность максимума полосы ν_{OH} фенола - выбранной аналитической полосы; во избежание этого интенсивность пропускания при 3710 см^{-1} должна быть более 92% при 95%-ной "нулевой" линии. При выполнении указанных требований фиксировали волновое число, соответствующее максимуму ν_{OH} фенола и охлаждали кюветы примерно до 23°C . Затем их помещали в спектрометр и, когда под действием теплового луча температура раствора доходила до 25°C , измеряли процент пропускания (I), который использовали для вычисления равновесной концентрации "свободного" (неассоциированного) фенола по формуле (8):

$$C_{\text{АН}} = \frac{\lg(I_0/I)}{\varepsilon \ell} \quad (8)$$

где ε - коэффициент молекулярной экстинкции максимума полосы ν_{OH} фенола, I_0 - пропускание "нулевой" линии, ℓ - толщина кюветы.

Величина ε , равная $194,8 \pm 5,4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}^*$ была определена из спектров "свободного" фенола по формуле $\varepsilon = \lg(I_0/I)/(\ell C_{\text{фенола}})$ как среднее из 9 измерений, при этом $C_{\text{фенола}}$ варьировалась от $8 \cdot 10^{-4}$ до $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}^{**}$

Константы ассоциации вычисляли по уравнению (4); полученные величины приведены в табл. I.

*В этой работе для построения достоверных интервалов использовали 5%-ный уровень значимости.

**На основании этих же измерений была проведена проверка подчинения исследуемой системы закону Ламберта-Бера в указанных концентрациях.

Константы ассоциации фенола с аминами (CCl₄, 25°)

Таблица I

№	Амин	K _{асс}	Число л/моль изме- рений	Σб*	-E _N
1	(CH ₃) ₂ CHNH ₂	68,6±0,3	2	0,79	0,93
2	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	95,6±3,4	9	0,85	0,4
3	(CH ₃) ₃ CNH ₂	70,7±1,6	5	0,68	1,74
4	CH ₂ =CHCH ₂ NH ₂	44,2±1,7	3	1,19	0,2
5	CH≡CCH ₂ NH ₂	21,1±1,1	5	1,74	0,65
6	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	41,5±2,6	8	1,32	0,38
7	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	84,3±2,9	5	0,29	1,98
8	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ NH	74,4±2,4	8	0,26	2,11
9	[(CH ₃) ₂ CHCH ₂] ₂ NH	32,5±2,0	3	0,24	2,47
10	(C ₆ H ₁₁) ₂ NH	64,4±4,1	4	0,19	-
11	CH≡CCH ₂ NHCH ₃	26,9±2,9	4	1,25	-
12	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ O=CH	19,5±0,5	3	1,16	-
13	(CH ₂ =CHCH ₂) ₂ NH	29,5±1,7	3	0,91	-
14	(CH≡CCH ₂) ₂ NH	8,5±1,0	4	2,01	-
15	C ₅ H ₁₀ NH	126,3±2,1	8	0,35	0,79
16	OC ₄ H ₈ NH	54,0±2,6	11	1,16	0,79
17	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	55,9±0,9	5	-0,3	3,8
18	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₃ N	13,4±0,9	6	-0,35	4,1
19	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ N	23,3±1,2	5	-0,39	4,5
20	CH≡CCH ₂ N(CH ₃) ₂	23,4±0,2	5	0,76	1,8
21	CH≡CCH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂	20,0±1,5	3	0,56	3,4
22	(CH ₂ =CHCH ₂) ₃ N	14,9±0,3	3	0,63	3,5
23	(CH≡CCH ₂) ₃ N	4,1±0,3	4	2,28	-
24	C ₆ H ₅ C≡CCH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂	23,3	1	0,47	3,4
25	C ₅ H ₁₀ NCH ₃	76,6±1,2	3	-0,14	3,0
26	C ₅ H ₁₀ NCH ₂ C≡CH	26,7±3,2	7	0,62	-
27	C ₆ H ₅ CH ₂ N(CH ₃) ₂	26,5±1,9	3	0,34	2,23
28	C ₅ H ₅ N	42,9±1,5	5	1,50	0,24

Тот же метод был использован для экспресс-определения энтальпии и энтропии образования Н-связи. В данном случае кюветы охлаждались до 0°C , помещались в спектрометр и под действием ИК-луча нагревались там до $\sim 37^{\circ}\text{C}$. Для нескольких выбранных значений температуры фиксировался процент пропускания в максимуме полосы ν_{OH} фенола. Затем кюветы нагревали до 50°C и в ходе спонтанного охлаждения растворов в спектрометре до той же температуры ($\sim 37^{\circ}\text{C}$) получали еще ряд значений I. При тех же значениях температуры проводили измерение "нулевой" линии. В ходе предварительного эксперимента была получена температурная зависимость коэффициента молекулярной экстинкции. Исходя из этих данных, рассчитывали $C_{\text{АН}}$ по формуле (8) и значения K_{acc} по формуле (4), а затем определяли ΔH_{acc} и ΔS_{acc} из регрессии $I/T - \ln K_{\text{acc}}$.

Как видно из табл.2, эти величины для систем фенол-триэтиламин и фенол-пиридин удовлетворительно совпадают с большинством литературных данных. Суммарное время анализа и обработки данных не превышало 40 мин. В расчет вводили 10 экспериментальных точек (пропускание при температуре от 0° до 50°C с шагом 5°), каждая из которых определялась трижды из параллельных температурных зависимостей. Результаты анализа обрабатывали на малой ЭВМ.

Расчет регрессионных уравнений. Расчет проводился методом наименьших квадратов. Данные для построения регрессии, соответствующей уравнению (I4), центрировались относительно среднего и приводились к одному масштабу по формулам:

$$\tilde{x}_{ij} = (x_{ij} - \bar{x}_j) / s_{x_j}, \quad \tilde{y}_i = (y_i - \bar{y}) / s_y \quad (9)$$

$$j = 1, 2$$

где $y_i = \lg(K_{\text{acc}})_i$, $x_{i1} = (\sum G^{\circ})_i$, $x_{i2} = (K_N)_i$
 $\bar{x}_j$ и $\bar{y}$ - средние по ансамблю данных,

$$s_{x_j} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 / N}, \quad s_y = \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 / N} \quad (10)$$

$$j=1, 2$$

**Характеристики водородной связи фенола с триэтиламинном
и пиридином (в CCl_4)**

Таблица 2

№	K_{800} , л/моль (т-ра в $^{\circ}C$)	$-\Delta H$ ккал/моль	$-\Delta S$ кал/(моль·град)	K_{800} , л/моль при $25^{\circ}C$	Источ- ник данных
Триэтиламин					
1	83,8(25)	-	-	83,8	I5
2	89(25)	9,2	21,7	89	I6
3	$73,6 \pm 1,7(20)$ $44,2 \pm 1,9(30)$ $27,4 \pm 0,9(40)$	$8,35 \pm 0,5$	$20,0 \pm 1,7$	57,9	I7
4	57(25)	-	-	57	I8
5	90,9(20) 26,2(50)	7,8	17,7	72,6	I9
6	58(25)	-	-	58	20
7	76(25)	7,3	15,6	76	21
8	65,6(27)	-	-	$72,1^*$	6
9	-	$8,2 \pm 0,1$	-	-	22
10	$55,9 \pm 0,9(25)$	$8,75 \pm 0,4$	$21,4 \pm 1,3$	55,9	Эта ра- бота
Пиридин					
1	64(25)	7,5	17,2	64	23
2	59,8(20) 19,7(50)	7,0	15,6	48,9	I9
3	52,1(20)	6,5	14,4	42,2	I7
4	59,8(20)	6,5	-	49,6	24
5	59(20)	6,5	-	48,9	25
6	50(25)	5,6	11,1	50,0	21
7	$42,9 \pm 1,5(25)$	$6,8 \pm 0,3$	$15,3 \pm 1,0$	42,9	Эта ра- бота

*Вычислено, используя $\Delta H = -8,3$ ккал/моль

Эта процедура приводила к следующему уравнению регрессии:

$$\tilde{y}_1 = \tilde{b}_1 \tilde{x}_{11} + \tilde{b}_2 \tilde{x}_{12} + \tilde{l}_1$$

где $\tilde{l}_1 = \tilde{l}_1 S_x$ - ненаблюдаемая ошибка (остаток) в 1-той точке, $\tilde{b}_1$ и $\tilde{b}_2$ - параметры регрессии, подлежащие оцениванию.

Так как стандартизованные оценки коэффициентов регрессии b_1 и b_2 не зависят от масштабирования независимых переменных, с их помощью можно сравнивать в данной выборке влияние каждого фактора на отклик. Переход к натуральным b -коэффициентам ($b_0 = \lg K^0$, $b_1 = \rho^*$, $b_2 = \delta$) осуществлялся по формулам:

$$b_j = \tilde{b}_j \frac{S_{x_j}}{S_y}, j = 1, 2$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x}_1 - b_2 \bar{x}_2 \quad (12)$$

Подробнее о методе расчета см., напр.,¹⁴.

В качестве обобщенных характеристик регрессии использовали коэффициент множественной корреляции (R) и стандартное отклонение остатков (S). Адекватность уравнения опытным данным оценивали по величине F_{LF} /уравнение (13)/:

$$F_{LF} = \frac{SS_{LF}}{SS_{PE}} \cdot \frac{J_{PE}}{J_{LF}} \quad (13)$$

где SS_{LF} и SS_{PE} - суммы квадратов, связанные с неадекватностью и "чистой ошибкой" (величину SS_{PE} находили из параллельных измерений отклика), J_{LF} и J_{PE} - число соответствующих степеней свободы. Значимость коэффициентов оценивалась по t -критерию. Результаты расчетов сведены в табл.3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами значения K_{acc} (табл.1), как правило, несколько ниже, чем приведенные в работе⁶. С другой стороны, из табл. 2 можно видеть, что полученное нами значение K_{acc} для системы пиридин-фенол хорошо совпадают с большинством литературных данных. Данные, приведенные разными авторами для системы триэтиламин-фенол, сильно различаются

(табл. 2), однако надежные результаты Дункена и Фритц^{17,18} хорошо совпадают с нашими. Это дает нам основание полагать, что достоверны и результаты, полученные нами для других систем.

Для оценки индукционного и стерического влияния структуры варьируемого амина на константу его ассоциации с фенолом мы использовали регрессионное уравнение (14):

$$\lg K = \lg K^0 + \rho^* \sum \sigma^* + \delta E_N, \quad (14)$$

особенностью которого является применение параметров E_N , характеризующих стерическую доступность амина в целом⁷. Значения этих параметров для третичных аминов брались из работы²⁶, для аллиламина из работы²⁷. Для пропаргиламина величина E_N приравнивалась E_S для $CH \equiv CCH_2O$, найденной в работе²⁸, для остальных первичных и вторичных аминов $RR'NH$ они приравнивались к константам E_S Тафта для изостерных углеводородных радикалов $RR'SH$ ³⁰. Величина σ^* для $CH_2 = CHCH_2$ (0,21) взята из работы²⁹, остальные значения σ^* из³⁰.

Расчет по всей выборке аминов, для которых известны или могут быть оценены $\sum \sigma^*$ и E_N (20 соединений), показал значимость всех коэффициентов уравнения (14) (ρ^* , δ) и регрессии в целом,^{*} однако значительную степень неадекватности опытным данным ($F_{LF} = 192$). Величины n и s также нельзя считать удовлетворительными (табл. 3, строка I). Это явление, по-видимому, связано с двумя причинами. Прежде всего, необходимо обратить внимание на высокую степень закоррелированности переменных ($\sum \sigma^*$ и E_N). К сожалению, такая ситуация вообще характерна для задач подобного рода (см. например^{31,32}) и связана с практической невозможностью построения ортогонального плана эксперимента. В нашем

^{*}Мы использовали F-критерий для оценки значимости регрессии ($H_0: \beta_1 = \beta_2 = 0$, $H_1: \beta_1 \neq 0$ или $\beta_2 \neq 0$) и t-критерий для оценки значимости коэффициентов b_j ($H_0: \beta_j = 0$, $H_1: \beta_j \neq 0$ $j=1,2$) — см.¹⁴.

случае, в частности, переход от первичных аминов ко вторичным и третичным сопровождается скачкообразным уменьшением $\Sigma \sigma^*$ и увеличением $-E_N$, в то время как в пределах каждого типа аминов диапазон варьирования переменных не слишком широк (имеются в виду амины, для которых известны и $\Sigma \sigma^*$ и E_N).

С другой стороны, анализ остатков модели I (табл. 3) показывает аномально большие значения остатков для точек, соответствующих $(C_3H_7)_3N$ (2,3S) и $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ (1,7S). Исключение их из выборки существенно улучшает характеристики регрессии (строка 2 в табл. 3), в то же время коэффициенты уравнения практически не меняются. Аналогичные результаты получаются, если проделать такую же процедуру (исключение точек с $|t_1| > 2S$) еще несколько раз. Для модели 3 (табл. 3, строка 3), построенной по 13 точкам, наблюдаются значительно лучшие статистические характеристики, в том числе уменьшается коэффициент взаимной закоррелированности между факторами и, что весьма важно, отношение неадекватности понижается от 192 до 16,5, хотя гипотеза о неадекватности опыту еще не отвергается по F-критерию на 5%-ном уровне. Величины коэффициентов уравнения попрежнему остаются практически неизменными, и, кроме того, при изменении объема выборки соотношение влияния стерического и индукционного эффектов также примерно одинаково. Распадение на подсерии (первичные, вторичные и третичные амины), как показывает анализ остатков моделей, не фиксируется ни для одной выборки.

В целом, таким образом, можно сделать вывод, что уравнение (I4) пригодно для описания констант ассоциации фенола (и очевидно других спиртов) с алифатическими аминами, при этом использование стерических констант E_N впервые позволило получить единое выражение для аминов всех степеней запрещенности.

Более того, оказывается, что если использовать значения $\Sigma \sigma^*$ (1,5) и E_N (-0,24) для пиридина, недавно предложенные Поповым и Гельбиной³³, то полученное нами уравнение позволило вычислить константу ассоциации пиридина с фено-

Параметры регрессии (I4)

Таблица 3

Выборка № (номера анинов по табл. I)	r	$\frac{1gK^0_{a00}}{b_0}$		ρ^*			δ			F_{ILP}	S	R	
		$S(b_0)$	$\tilde{b}_1$	b_1	$S(b_1)$	$\tilde{b}_2$	b_2	$S(b_2)$					
I, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17, 18, 19, I 20, 21, 22, 24, 25, 27 (Всего 20 точек)	0,83	2,59	0,06	-1,2	-0,59	0,08		1,5	0,32	0,04	192	0,15	0,85
I, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17, 19, 20, 2 21, 22, 24, 25 (Всего 18 точек)	0,79	2,61	0,04	-1,3	-0,625	0,05		1,5	0,30	0,02	91	0,11	0,92
I, 2, 5, 6, 7, 8, 15, 3 16, 17, 21, 22, 24, 25 (Всего 13 точек)	0,72	2,60	0,02	-1,35	-0,62	0,02		1,3	0,275	0,01	16,5	0,05	0,98

Примечание: здесь r означает частный коэффициент корреляции между факторами $\sum x_i^2$ и $\sum y_i^2$, $S(b_j)$ — стандартную ошибку j-того коэффициента регрессии; остальные обозначения указаны в тексте.

лом (40,0), хорошо совпадающую с экспериментальной величиной (42,9 $\pm$ 1,5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж.Пиментел, О.Мак-Клеллан, Водородная связь, М., "Мир", 1964.
2. В.А.Теренътьев, Термодинамика водородной связи, Изд-во Саратовского ун-та, 1973.
3. И.А.Коппель, А.И.Пап, Реакц.способн.орг.соедин., II, 121 (1974).
4. R.W.Taft, D.Gurka, L.Joris, P.Schleyer, I.W.Rakahys, J.Am.Chem.Soc., 91, 4801 (1969).
5. E.M.Arnett, E.I.Mitchell, T.S.S.R.Murty, J.Am.Chem.Soc., 96, 3875 (1974).
6. D.Clotman, T.Zeegers-Huyskens, Spectrochim.Acta, 23A, 1627 (1967).
7. С.В.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, Реакц.способн. орг.соедин., 6, 1011 (1969).
8. H.K.Hall, J.Am.Chem.Soc., 79, 5441 (1957).
9. A.F.Trotman-Dickenson, J.Chem.Soc., 1949, 1293.
10. А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, Л.М.Литвиненко, Доклады АН СССР, 226, 1121 (1976).
11. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Д.Риддик, Э.Тунс, Органические растворители, М., ИЛ, 1958.
12. Х.Н.Сотская, А.С.Кузнецов, Обработка результатов лабораторных измерений, Минск, "Высшая школа", 1971.
13. Optimum Parameters for Spectrophotometry, H.-Y., Varian, 1973.
14. Н.Дрейпер, Г.Смит, Прикладной регрессионный анализ, М., "Статистика", 1973.
15. S.Nagakura, M.Gouterman, J.Chem.Phys., 26, 881 (1957).
16. M.D.Joesten, R.A.Drago, J.Am.Chem.Soc., 84, 3817 (1962).
17. H.Dunken, H.Fritzache, Z.Chem., 1, 127, 249 (1961).
18. H.Dunken, H.Fritzache, Z.Chem., 2, 345 (1962).
19. T.Gramstad, Acta Chem.Scand., 16, 807 (1962).

20. S.Singh, A.S.N.Marty, C.N.R.Rao, *Trans.Farad.Soc.*, 62, 1056 (1966).
21. В.В.Марков, Ф.А.Иитинкина, Ф.А.Мохова, *ИФХ*, 44, 223 (1970).
22. Y.-P.Dupont, D.Neerinck, L.Lamberts, *Ann.Chim.*, 8, 21 (1973).
23. T.Granetad, G.Aksness, *Asta Chem.Scand.*, 14, 1485 (1960).
24. T.M.Barakat, M.Y.Nelson, S.M.Nelson, A.D.B.Pallin, *Trans.Farad.Soc.*, 62, 2674 (1964).
25. J.Rubin, B.Z.Senkowsky, G.S.Panson, *J.Phys.Chem.*, 68, 1601 (1964).
26. С.В.Богатков, Н.А.Белова, С.С.Медведь, *Реакц.способн. орг.соед.*, I2, 275 (1975).
27. И.П.Гельбина, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, *Доклады АН СССР*, 203, 343 (1972).
28. Л.Г.Бабаева, С.В.Богатков, Р.И.Кругликова, Б.В.Унковский, *ЖОрХ*, I2, 1738 (1976).
29. И.А.Коппель, М.М.Карельзон, В.А.Палым, *Реакц.способн. орг.соед.*, II, 99 (1974).
30. Справочник химика, М.-Л., "Химия", 1965, т.3.
31. Б.И.Истомин, В.А.Баранский, А.Д.Лобанов, Е.Ф.Гречкин, *Реакц.опособн.орг.соед.*, I2, 69 (1975); С.А.Пивоваров, В.Ф.Селиванов, Б.В.Гидаспов, там же, 307.
32. С.В.Богатков, *Реакц.опособн.орг.соед.*, I4, 159 (1977).
33. А.Ф.Попов, И.П.Гельбина, *Реакц.способн.орг.соед.*, I4, 151 (1977).

ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО
ЭФФЕКТА ОТ СТРУКТУРЫ СИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ.
IV МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ АММОНИЕВЫЕ ИОНЫ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ.

Ю.Л.Халдна, Я.Ю.Вене, Л.Р.Орасте

Тартуский государственный университет
Кафедра аналитической химии, Тарту, Эст. ССР

Поступило 28 апреля 1978 г.

Измерена зависимость дифференциально-кондуктометрического эффекта ($y = \Delta\kappa/c$) для $(CH_3)_3NHClO_4$, $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_2NH_2ClO_4$, $(CH_3)_2NH$, $CH_3NH_2ClO_4$ и CH_3NH_2 от концентрации водных растворов хлорной кислоты. Показано, что добавление к водным растворам $HClO_4$ свободного основания или соответствующего перхлората приводит к одинаковым зависимостям $y = \varphi(\% HClO_4)$. Проведен анализ зависимостей $y = \varphi(\% HClO_4)$ для ионов $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$, $(CH_3)_3NH^+$ и $(CH_3)_4N^+$. При этом использовалась модель М. Карельсона, согласно которой каждая растворенная частица окружена слоем переструктурированной воды и попадание ионов электролита в этот слой лишает их возможности участвовать в процессе электропроводности. Определены объемы слоя переструктурированной воды на g -ион вышеуказанных заряженных частиц.

В предыдущих сообщениях^{1,2} приведены зависимости дифференциально-кондуктометрического эффекта ($y = \Delta\kappa/c$) от концентрации водных растворов хлорной кислоты, характеризующие замену небольшого количества H^+ -ионов на этилзамещенные аммониевые ионы. В настоящей работе измерены аналогичные зависимости для метилзамещенных аммониевых ионов (см. табл. I). Дифференциально-кондуктометрический эффект метилзамещенных аммониевых ионов измерялся путем добавления к водным растворам хлорной кислоты как свободных оснований (CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$ и $(CH_3)_4NOH^1$), так и соответствующих солей ($CH_3NH_3ClO_4$, $(CH_3)_2NH_2ClO_4$, $(CH_3)_3NHClO_4$ и $(CH_3)_4NClO_4^1$). Методика вычисления значений $y = \Delta\kappa/c$ для двух указанных вариантов эксперимента изложена в работах.^{1,3,4} Из рис. I-3 видно, что добавление к водным растворам хлорной кислоты свободных оснований и соответствующих солей приводит к совпадающим зависимостям $y = f(\% HClO_4)$. Этот факт подтверждает вывод, сделанный в работах^{1,2} о независимости значений y от метода проведения эксперимента. Следовательно, рассматриваемые зависимости $y = f(\% HClO_4)$ объективны и могут служить источниками информации о сольватации соответствующих ионов.

На рис. 4 показаны зависимости $y = f(\% HClO_4)$ для метилзамещенных аммониевых ионов. Из этих данных видно, что при заданной концентрации хлорной кислоты дифференциально-кондуктометрический эффект ($y = \Delta\kappa/c$) увеличивается по мере замещения атомов водорода на метильные группы. В рамках подхода, изложенного в работе М.М. Карельсона,⁵ это явление объясняется увеличением размеров соответствующих ионов, что в свою очередь приводит к росту объема переструктурированного слоя воды вокруг каждого иона. Ионы электролита, попавшие в слой переструктурированной воды не участвуют в электропроводности раствора.⁵ Естественно, чем больше объем этого слоя (v_s), тем больше и наблюдаемый дифференциально-кондуктометрический эффект²:

$$10^3 \cdot y = \kappa v_s + \lambda_{H^+} - \lambda_{NH^+} \quad (1)$$

Таблица I

Дифференциально-кондуктометрический эффект $y = \Delta\kappa/c$ при добавлении свободных оснований и соответствующих солей хлорной кислоты к водным растворам HClO_4

$y \cdot 10^3$	% HClO_4	$y \cdot 10^3$	% HClO_4	$y \cdot 10^3$	% HClO_4
CH_3NH_2		$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ClO}_4$		$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	
4,4	296	1,0	334	1,3	273
9,9	199	4,7	286	5,0	256
13,7	224	10,6	226	10,2	240
18,1	161	14,8	216	13,3	238
20,0	154	19,4	194	19,4	184
25,4	142	25,7	169	27,4	130
42,8	101	30,5	147	34,7	123
43,9	93	35,7	132	43,4	142
49,5	85	43,0	89	51,7	110
54,6	86	50,6	101	58,3	107
58,2	69	58,3	87		
$(\text{CH}_3)_3\text{NHClO}_4$		$(\text{CH}_3)_3\text{N}$		$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{O}_4$	
1,1	317	1,3	252	1,1	338
5,0	287	5,7	212	5,9	295
10,2	266	11,5	252	13,0	242
16,7	270	17,7	187	20,8	260
23,9	207	37,2	161	28,2	205
31,4	219	42,3	160	38,3	138
37,2	201	48,7	140	43,2	123
51,3	138	58,2	146	52,5	63
58,2	129				

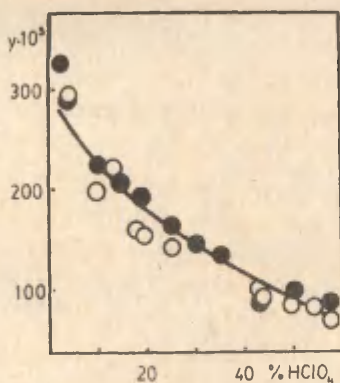


Рис. 1. Зависимость дифференциально-кондуктометрического эффекта $y = \Delta\kappa/c$ от концентрации хлорной кислоты:

- - CH_3NH_2
- - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{ClO}_4$

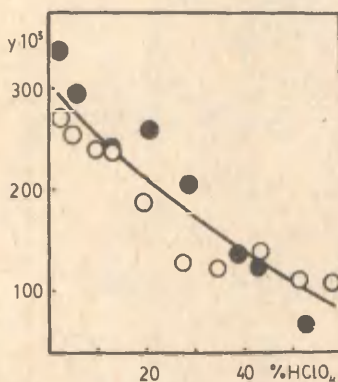


Рис. 2. Зависимость дифференциально-кондуктометрического эффекта $y = \Delta\kappa/c$ от концентрации хлорной кислоты:

- - $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
- - $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{ClO}_4$

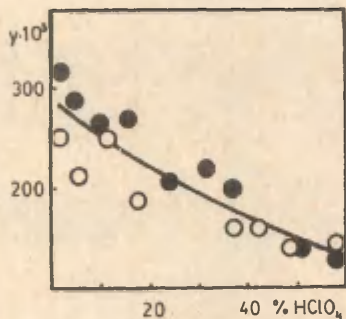


Рис. 3. Зависимость дифференциально-кондуктометрического эффекта $y = \Delta\kappa/c$ от концентрации хлорной кислоты:

- - $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
- - $(\text{CH}_3)_3\text{NHClO}_4$

где λ_{H^+} и λ_{BH^+} - эквивалентные электропроводности гидратированных протонов и BH^+ - ионов соответственно, κ - удельная электропроводность раствора и V_s - объем переструктурированного слоя воды (в $см^3$) вокруг одного моля растворенного соединения.

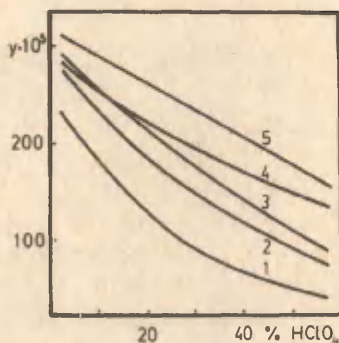


Рис. 4. Зависимость дифференциально-кондуктометрического эффекта у

от концентраций

$HClO_4$:

1 - NH_4^+

2 - $CH_3NH_3^+$

3 - $(CH_3)_2NH_2^+$

4 - $(CH_3)_3NH^+$

5 - $(CH_3)_4N^+$

Нами вычислены зависимости $V_s = f(\% HClO_4)$ для метилзамещенных аммониевых ионов (см. рис. 5)²:

$$V_s = \frac{1}{\kappa} (10^3 \cdot \kappa - \lambda_{H^+} + \lambda_{BH^+}) \quad (2)$$

Значения λ_{H^+} для 0-40 % $HClO_4$ взяты из работы⁶, а для интервала 40-55 % $HClO_4$ они вычислены методом, изложенным в работе.² Зависимость λ_{BH^+} от концентрации хлорной кислоты задавалась приближенным уравнением, рассмотренным в работе². При этом принимались следующие значения λ_{BH^+} при бесконечном разбавлении: 58,7 для $CH_3NH_3^+$ ⁷, 51,8^{1,8} для $(CH_3)_2NH_2^+$ ⁷ и 47,2 для $(CH_3)_3NH^+$ ⁷.

Известно, что ион аммония гидратирован отрицательно^{2,8}, т.е. имеет $V_s < 0$. Для иона $CH_3NH_3^+$ объем V_s близок к нулю (см. рис. 6). Это указывает на то, что этот ион окружен слоем воды, где в среднем λ_{HClO_4} приблизительно такой же, как и в массе воды. Значения $V_s > 0$ для ионов $(CH_3)_2NH_2^+$, $(CH_3)_3NH^+$ и $(CH_3)_4N^+$ (см. рис. 6) говорят

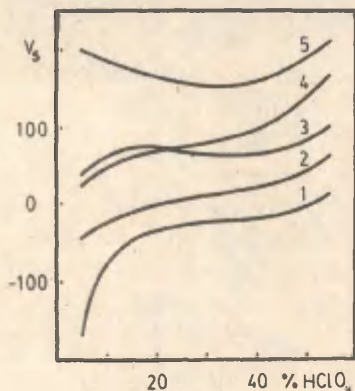


Рис. 5. Зависимость V_s (2) от концентраций HClO_4 :

- 1 - NH_4^+
- 2 - CH_3NH_3^+
- 3 - $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$
- 4 - $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$
- 5 - $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ 1$

о том, что эти ионы окружены слоем воды, где эквивалентная электропроводность хлорной кислоты меньше, чем в остальной воде. Причина этого эффекта рассмотрена в работе². Поскольку объем метильной группы меньше, чем этильной группы, то следует ожидать, что первый окружен меньшим объемом переструктурированной воды, чем второй. Так оно и есть. Сравнение значений V_s для метил- и этилазамещенных аммониевых ионов позволяет заключить, что при всех остальных равных условиях значения V_s для метилазамещенных аммониевых ионов меньше, чем для аналогичных этилазамещенных ионов.

Экспериментальная часть

Метиламин водный "ч" очищался перегонкой раствора. Сообиралась фракция, содержащая 21,81% CH_3NH_2 (по массе, $d_4^{25} = 0,941 \text{ г см}^{-3}$).

Метиламмоний хлорнокислый синтезировался исходя из вышеуказанного раствора метиламина и 58,25% HClO_4 (по массе) марки "х.ч.". Препарат осушался при комнатной температуре. Найдено %: С 9,46; Н 4,68; N 10,76. Вычислено %: С 9,13; Н 4,60; N 10,65.

Диметиламмоний водный "ч" был очищен перегонкой. Собиралась фракция, содержащая 20,04% $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (по массе, $d_4^{25} = 0,950 \text{ г см}^{-3}$).

Диметиламмоний хлорнокислый синтезировался исходя из 20,04% $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (по массе) и раствора хлорной кислоты. Препарат осушался при 50°C .

Триметиламмоний водный "ч" перегонялся. Собиралась фракция, содержащая 14,91% $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (по массе, $d_4^{25} = 0,955 \text{ г см}^{-3}$),

Триметиламмоний хлорнокислый синтезировался исходя из 14,91% $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (по массе) и раствора хлорной кислоты. Препарат осушался при 50°C .

Концентрация хлорной кислоты определялась методом весового титрования по буре. Концентрации растворов всех использованных оснований устанавливались тем же методом весового титрования по хлорной кислоте.

Водные растворы хлорной кислоты приготавливались из концентрированной хлорной кислоты марки "х.ч." и бидистиллированной воды.

Использовались аппаратура и методика дифференциально-кондуктометрических измерений, описанные в предыдущих сообщениях. ^{1,3,4}

Литература

1. Ю. Л. Халдна, Л. Р. Орaste, П. Х. Грихин, Реакц. способн. орг. соед., 14, 3 (51), 348 (1977).
2. Ю. Л. Халдна, Л. Р. Орaste, Реакц. способн. орг. соед., 14, 3 (51), 357 (1977).
3. Ю. Л. Халдна, В. А. Палы, ДАН СССР, 135, 667 (1960).
4. Ю. Л. Халдна, Х. И. Куура, Ж. физ. химии, 41, 2787 (1967).
5. М. М. Карельсон, Реакц. способн. орг. соед., 13, 4 (48), 541 (1976).
6. R. Haase, P. F. Sauermann, K. H. Drücker, Zeitschr. für Physik. Chemie, Fr. a. M., 43, 218 (1964).

7. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, Изд. ИЛ, Москва, 534 (1963).
8. Т. Эрдей-Груз, Явления переноса в водных растворах, Мир, Москва, 74 (1976).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ
ФОСФОРА. КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ β -ДИТИОФОСФОРИРОВАННЫХ
ПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В
РЕАКЦИИ С ДИФЕНИЛДIAЗОМЕТАНОМ

В.В.Овчинников, Л.В.Костакова, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик

Казанский государственный университет
им. В.И.Ульянова-Ленина

Поступило 15 мая 1978 г.

Определены константы ионизации циклических и ациклических β -дитиофосфорированных пропионовых кислот в водном (1:1 по объёму) этаноле и константы скоростей реакций с дифенилдиазометаном в толуоле при 25°. На основании этих данных рассчитаны σ^* и σ_I константы для заместителей $\text{ABPSSCH}_2\text{CH}_2$.

Показана большая акцепторная способность фосфолановых производных по сравнению с шестичленными циклическими и ациклическими аналогами.

Проведенные нами ранее исследования реакционной способности циклических дитио- и монофосфатов [1-3] и изучение их кислотных свойств [4,5] позволили охарактеризовать циклические заместители у атома фосфора как достаточно сильные акцепторы. Эти выводы хорошо согласуются с результатами других исследователей [6-9]. Акцепторная способность диоксипропановых заместителей, по-видимому, связана с меньшим $p_K - d_T$ -донорным влиянием кислородов цикла на атом фосфора по сравнению с атомами кислородов в $R-O-P$ -фрагментах [1]. Была дана также количественная оценка (σ^*) их влияния в рамках корреляционного анализа [4].

Недавно было показано [10,11], что σ^* -брутто-константы имеют сложный характер и включают в себя составляющие индук-

ционного, резонансного и стерического влияний. Это должно быть справедливо и в отношении диоксиалкиленовых групп у атома фосфора, хотя и не исключено, что в циклических заместителях, наряду с перечисленными выше эффектами, в определенной степени могут проявляться гиперконъюгационное и полевое влияния.

Оценка относительных вкладов каждого из этих эффектов с целью количественного сопоставления их с аналогичными параметрами для ациклических заместителей в фосфорорганических соединениях (ФОС) в настоящее время ещё достаточно трудна.

В самих циклических ФОС существуют существенные различия между пяти- и шестичленными циклоаналогами. Известно, что константа ионизации кислотной группы, связанной с циклом, существенно зависит от её пространственной ориентации [12]. Так, исследование протонодonorных свойств циклических дитиокислот фосфора $R-\text{P}(\text{S})_2\text{SSH}$ показало, что пятичленные циклические производные имеют несколько большие величины pK_a , чем их шестичленные циклоаналоги [4]. В то же время, ядра фосфора в фосфолановых производных резонируют в более слабых полях ($-97 \div -109$ м.д. поля относительно $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$) по сравнению с фосфоринановыми ($-82 \div -89$ м.д.) [13], что является свидетельством большей акцепторности пятичленного цикла. По-видимому, в пятичленных циклических дитиокислотах фосфора акцепторный эффект заместителя не проявляется в должной степени из-за конформационных особенностей: цис-ориентация экзоциклических $\text{S}-\text{H}$ и $\text{P}=\text{S}$ -групп [14]. Это приводит к значительному экранированию протона в триаде $\text{P}(\text{S})_2\text{S}-\text{H}$ и, следовательно, меньшей кислотности фосфолановых дитиоаналогов по сравнению с шестичленными циклодитиофосфатами.

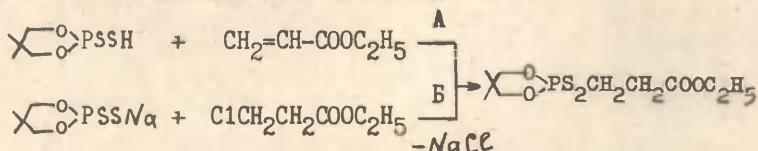
Удаление кислотной группы от заместителя, например в β -дитиофосфорилированных пропионовых кислотах, должно изменить их взаимную ориентацию в пространстве и способствовать выявлению действительной электронной природы 1,3,2-диоксафосфолановых заместителей. Вместе с тем, изучение кислотных свойств соединений этого типа позволит определить индукцион-

ное влияние $\text{ABPSSCH}_2\text{CH}_2$ -группировок.

Экспериментальная часть

Дитиофосфорилированные пропионовые кислоты были синтезированы взаимодействием эквимолекулярных количеств дитиокислот фосфора и акриловой кислоты. Реакции присоединения проводились при комнатной температуре и сопровождались разогреванием реакционной смеси до $40-90^\circ\text{C}$. Смесь выдерживалась в течение нескольких часов при $70-90^\circ$ и подвергалась очистке многократной молекулярно-пленочной разгонкой в случае жидких веществ или перекристаллизацией – в случае кристаллических соединений (таблица 1). ИК-спектры полученных соединений содержат полосы в областях $1720-1760$ ($\nu_{\text{C=O}}$), $690-700$ ($\nu_{\text{P=S}}$), $3200-3400$ (ν_{OH}) cm^{-1} ; ядра фосфора резонируют при $-80 \div -112$ м.д., что характерно для ЯМР ^{31}P -спектров производных дитиокислот фосфора (таблица 2).

Известно, что дитиокислоты фосфора присоединяются к непредельным соединениям в β -положение по отношению к активирующему электроноакцепторному заместителю у двойной связи [15]. Характер ориентации дитиофосфорильной группы также показан нами на следующих модельных реакциях А и Б:



Вещества, полученные обоими путями, идентичны по составу и константам.

Дитиофосфорилированные пропионовые кислоты нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в водных спиртах и органических растворителях. Константы ионизации всех соединений (табл. 2) определены методом потенциометрического титрования на приборе "рН-340" в водном (1:1 по объему) этаноле при $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. Юстировку рН-метра проводили по стандартным буферам. Предварительное определение pK_a бензойной кислоты

Таблица 1

Характеристика дитиофосфорилированных пропионовых кислот и их этиловых производных $\text{ABPSSCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$.

A	B	R	Т _{кип.} °C (Р в мм.рт.ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}
C_6H_5	C_6H_5	H	Тпл.=99-100°	-	-
C_2H_5	C_2H_5	H	92-95(0,07)	1,2150	1,5491
<i>i</i> C_3H_7	<i>i</i> C_3H_7	H	Тпл.=96-97°	-	-
CH_3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	H	107-110(0,07)	1,2160	1,5273
C_2H_5	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	H	96-98(0,07)	1,1820	1,5198
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	H	103-104(0,05)	1,1904	1,5080
<i>i</i> $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	<i>i</i> $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	H	109-110(0,04)	1,1197	1,4965
		H	191-193(0,09)	1,2105	1,4940
		H	182-185(0,08)	1,3310	1,5396
		H	Тпл.=91-92°	-	-
	x)	C_2H_5	139-141(0,4)	1,2208	1,5300
	xx)	C_2H_5	140-143(0,5)	1,2150	1,5275

x) Получено по реакции А; xx) Получено по реакции Б.

Продолжение таблицы 1

Найдено			Формула	Вычислено		
MR _d	Г-экв.	%P		MR _d	Г-экв.	%P
-	320	8,72	C ₁₅ H ₁₅ O ₂ PS ₂	-	322	9,63
59,18	227	12,76	C ₇ H ₁₅ O ₂ PS ₂	60,49	226	13,72
-	257	11,79	C ₉ H ₁₉ O ₂ PS ₂	-	254	12,20
61,25	232	11,91	C ₇ H ₁₅ O ₃ PS ₂	61,10	242	12,81
65,88	245	11,50	C ₈ H ₁₇ O ₃ PS ₂	66,23	256	12,11
71,61	275	10,55	C ₉ H ₁₉ O ₄ PS ₂	71,97	286	10,84
82,41	314	8,82	C ₁₁ H ₂₃ O ₄ PS ₂	81,21	314	9,87
68,30	279	11,08	C ₉ H ₁₇ O ₄ PS ₂	69,21	284	10,91
60,31	254	11,95	C ₇ H ₁₃ O ₄ PS ₂	60,54	256	12,11
-	274	11,52	C ₈ H ₁₅ O ₄ PS ₂	-	270	11,48
75,40	-	10,68	C ₁₀ H ₁₉ O ₄ PS ₂	74,76	-	10,40
74,92	-	10,05	C ₁₀ H ₁₉ O ₄ PS ₂	74,76	-	10,40

(5,67±0,05) показало хорошую сходимость с литературными данными (5,73) [16]. Отклонения в каждом отдельном и параллельных опытах не превышали 0,05 единиц pK_a .

Кислоты энергично взаимодействуют с дифенилдиазометаном (ДДМ) с количественным вытеснением азота, который легко фиксировать во времени с помощью автоматической газовой бюретки с самописцем. Условия кинетического исследования реакций дитиофосфорилированных пропионовых кислот с ДДМ были выбраны аналогичными приведенным в работе [17]: концентрация ДДМ составляла 0,006 М, кислоты – 0,06 М; $T=25\pm 0,05^\circ\text{C}$, толуол. Полученные результаты обрабатывались в координатах V_{N_2} (объем выделившегося азота) – τ (время). Константы второго порядка (табл.2) находились делением величин констант псевдопервого (k_1^{25}) порядка на величину исходной концентрации кислоты. Определение константы скорости реакции бензойной кислоты с ДДМ ($k_2^{25}=0,62\pm 0,03$ л/моль·мин) показало хорошее соответствие приведенной в работе [17] величине ($k_2^{25}=0,642$ л/моль·мин). Погрешность в определении величин k_1^{25} в условиях исследования кинетики газовольюметрическим методом не превышала 5%.

Обсуждение результатов

В целях детального сопоставления электронных характеристик дитиофосфорильных группировок, включающих как ациклические, так и диоксиалкиленовые заместители у атома фосфора дитиофосфорилированных пропионовых кислот, были определены их константы ионизации в водном (1:1 по объему) этаноле (соед. I–X, табл.2). Поскольку стандартным растворителем при количественном определении влияния заместителей в кислотах типа $X-\text{COOH}$ является вода, полученные нами значения pK_a пересчитывались на воду по уравнению (1),

$$pK_a(aq, C_2H_5OH) = 0,97 + 1,034pK_a(aq) + 0,11 \quad [17] \quad (1)$$
 выполняющемуся для всех типов фосфорсодержащих карбоновых кислот. Проверка достоверности пересчета величин pK_a по уравнению (1) рассматривалась на примере 2,3-бутилендитиофосфорилированной пропионовой кислоты (X). С этой целью были определены константы ионизации указанной кислоты в пяти

различных растворителях (табл.3). Из выполняющейся зависимости (2) было рассчитано значение показателя кислотности

$$\text{pK}_a = (2,60 \pm 0,04) + (120,6 \pm 0,1)^{1/\epsilon} \quad (2)$$

($r = 0,996$, $s = 0,168$)

соединения (X) для воды. Хорошее совпадение величин $\text{pK}_{a(\text{H}_2\text{O})}$ 2,3-бутилендитиофосфорилированной пропионовой кислоты, вычисленных различными путями (по (1) – $3,92 \pm 0,11$; по (2) – $4,08 \pm 0,05$), убеждает в достоверности значений показателей констант ионизации для воды, найденных по зависимости (1), и дает возможность определения σ^* и σ_I констант заместителей $\text{ABPSSCH}_2\text{CH}_2$ в кислотах X-COOH по уравнениям (3) и (4) (табл.2):

$$\sigma^* = 2,64 - 0,550 \text{ pK}_{a(aq)} \quad [16,19] \quad (3)$$

$$\sigma_I = 1,19 - 0,248 \text{ pK}_{a(aq)} \quad [16] \quad (4).$$

Значения σ^* $\text{ABPSSCH}_2\text{CH}_2$ некоторых соединений определены нами иным путем – при изучении реакционной способности дитиофосфорилированных пропионовых кислот с дифенилдиазометаном в толуоле при 25° методом газовой объемметрии. Полученные величины $\lg k_2^{25}$ реакций исследуемых кислот с дифенилдиазометаном (табл.2) были подставлены в имеющееся для серии карбоновых кислот корреляционное соотношение (5),

$$\sigma^* = 0,215 + 0,356 \lg k_2^{25} \quad [19] \quad (5)$$

из которого затем были вычислены σ^* .

Как показали результаты (табл.2), между величинами $\lg k_2^{25}$ и $\text{pK}_{a(aq.\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$ наблюдается определенная зависимость (6)

$$\lg k_2^{25}(\text{толуол}) = (11,0 \pm 0,7) - (2,1 \pm 0,2) \text{ pK}_{a(aq.\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \quad (6)$$

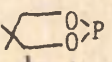
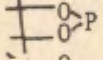
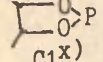
($r = 0,936$, $s = 0,149$)

и величины индукционных констант заместителей $\text{ABPSSCH}_2\text{CH}_2$, полученные по данным различных реакционных серий близки между собой.

Полученные результаты в целом свидетельствуют о значительной акцепторной природе всех этих группировок в (I-X); величины индукционных констант сравнимы с таковой для доста-

Таблица 2

Константы ионизации (pK_a^{25}), константы скоростей реакций с ДДМ (k_2^{25}) дитиофосфорилированных пропионовых кислот $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и G^* и G_1 заместителей XCH_2CH_2 .

№ п п	X	$\delta^{31}\text{P}$, м.д.	k_2^{25} л/моль·мин	pK_a^{25}	
				$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (1:1)	H_2O (внч.)
I	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$	-	$1,45 \pm 0,07$	$5,47 \pm 0,04$	$4,35 \pm 0,11$
II	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}$	-82	-	$5,29 \pm 0,02$	$4,18 \pm 0,11$
III	$(i\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}$	-	$2,36 \pm 0,12$	$5,28 \pm 0,01$	$4,17 \pm 0,11$
IV	$\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})\text{P}$	-103	-	$5,25 \pm 0,05$	$4,14 \pm 0,11$
V	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})\text{P}$	-112	$2,28 \pm 0,12$	$5,24 \pm 0,02$	$4,13 \pm 0,11$
VI	$(i\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}$	-94	-	$5,48 \pm 0,02$	$4,36 \pm 0,11$
VII	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}$	-	-	$5,41 \pm 0,05$	$4,29 \pm 0,11$
VIII	 P	-103	$2,35 \pm 0,12$	$5,36 \pm 0,05$	$4,24 \pm 0,11$
IX	 P	-	-	$5,13 \pm 0,05$	$4,24 \pm 0,11$
X	 P	-106	$12,93 \pm 0,65$	$5,02 \pm 0,02$	$3,92 \pm 0,11$
XI	C_1^{x}	-	4,92	5,35	4,10

х) Приводятся данные из работ [16,17,20,21].

Продолжение таблицы 2.

п п	σ^* XCH_2CH_2		σ_{I} XCH_2CH_2
	по $\lg k_2^{25}$	по $\text{pK}_{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})$	
I	0,27±0,01	0,25±0,06	0,11±0,01
II	-	0,34±0,06	0,15±0,01
III	0,35±0,01	0,35±0,06	0,16±0,01
IV	-	0,36±0,06	0,16±0,01
V	0,34±0,01	0,37±0,06	0,17±0,01
VI	-	0,24±0,06	0,11±0,01
UPI	-	0,28±0,06	0,13±0,02
UШ	0,35±0,01	0,30±0,06	0,14±0,01
IX	-	0,43±0,06	0,19±0,01
X	0,61±0,01	0,49±0,06	0,22±0,01
XI ^{x)}	-	0,38	0,17

x)Приводятся данные из работ [16,17,20,21].

Таблица 3

Значения pK_a 2,3-бутилендитиофосфорилизованной пропионовой кислоты в различных растворителях.

№ п п	Растворитель	$1/\epsilon$	pK_a^{25}
1	Вода-этанол=9:1	0,0137	3,99 $\pm$ 0,03
2	Вода-этанол=1:1	0,0194	5,02 $\pm$ 0,02
3	Вода-диоксан=1:1	0,0248	5,66 $\pm$ 0,03
4	Вода-этанол=1:9	0,0336	6,62 $\pm$ 0,05
5	Абс. н-пропанол	0,0497	8,47 $\pm$ 0,05 ^{x)}

x) Данные работы [18].

точно сильного электроноакцепторного заместителя как $ClCH_2CH_2$ (соед. X1, табл. 2). В ряду фосфатных производных (соед. У-Х) наблюдается тенденция к тому, что шестичленный циклодитиофосфатный заместитель по своему электроноакцепторному влиянию несколько превосходит ациклические производные, однако соединения (1X) и (X), включающие диоксифосфолановые фрагменты, характеризуются самым высоким $-J$ -действием. Это согласуется с полученными нами ранее данными по константам ионизации циклических производных (соед. УШ и X) в абсолютном н-пропаноле [18].

Таким образом, полученные данные подтверждают высказанное выше предположение о том, что меньшая акцепторная способность заместителей в пятичленных дитиокислотах фосфора, выражающаяся в больших величинах показателей констант ионизации по сравнению с фосфоринановыми аналогами [4], обусловлена в большей степени их конформационными особенностями. Последние маскируют действительную химическую природу 1,2-диоксикарбиленовых заместителей у атома фосфора.

Авторы приносят свою искреннюю благодарность профессору Виктору Алексеевичу Пальму за ценные замечания по работе.

Литература

- [1] А.Н.Пудовик, Р.А.Черкасов, В.В.Овчинников, *ЖОХ*, **42**, 2638 (1972)
- [2] Р.А.Черкасов, В.В.Овчинников, А.Н.Пудовик, *ЖОХ*, **46**, 957 (1976).
- [3] В.В.Овчинников, В.И.Галкин, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик, *ДАН СССР*, **229**, 1386 (1976).
- [4] Р.А.Черкасов, В.В.Овчинников, Е.И.Петрова, В.Ф.Торопова, А.Н.Пудовик, *ЖОХ*, сб. "Химия элементоорганических соедин. III-V групп", Л., "Наука", стр.114, 1976.
- [5] В.В.Овчинников, В.И.Галкин, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик, *ЖОХ*, **47**, 290 (1977).
- [6] R. Hudson, C. Brown, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 204 (1972)
- [7] G. Aksnes, R. Ericksen, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 2463 (1966).
- [8] A. G. Cook, G. M. Mason, *J. org. Chem.*, **37**, 3342 (1972).
- [9] J. G. Verkade, "Intern. conference of phosph. Chem.", Gdansk, 1974, p. I.
- [10] Б.М.Истомин, В.А.Баранский, А.Д.Лобанов, Е.Ф.Гречкин, *Реакц. способ. орг. соедин.*, 1975, **12**, №1, 69.
- [11] В.А.Баранский, Б.М.Истомин, *Реакц. способн. орг. соедин.*, 1975, **12**, №1, 83.
- [12] Э.Илиел, Н.Аллингджер, С.Энжиал, Г.Моррисон, "Конформационный анализ", М., "Мир", стр.225, 1969.
- [13] Э.А.Ишмаева, В.В.Овчинников, Р.А.Черкасов, А.Б.Ремизов, А.Н.Пудовик, А.А.Мусина, "Применение конформационного анализа в синтезе новых орг. веществ", Изд. Одесского ун-та, стр.79, 1975.
- [14] Э.А.Ишмаева, В.В.Овчинников, Р.А.Черкасов, А.Б.Ремизов, *ЖОХ*, **44**, 2625 (1974); *ЖОХ*, **45**, 946 (1975).
- [15] А.Н.Пудовик, И.В.Гурьянова, Э.А.Ишмаева, "Реакции и методы исслед. орг. соедин.", М., "Химия", 1968.

- [16] Е.Н.Цветков, Р.А.Малеванная, Л.И.Петровская, М.И.Кабачник, ЖОХ, 44, 1225(1974).
- [17] Е.Н.Цветков, Р.А.Малеванная, М.И.Кабачник, ЖОХ, 45, 716
- [18] В.В.Овчинников, В.И.Галкин, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик, Изв.АН СССР.Сер.хим., 1977, 2021.
- [19] Е.Н.Цветков, Р.А.Малеванная, М.И.Кабачник, ЖОХ, 45, 716(1975).
- [20] Ю.А.Мданов, В.И.Минкин, "Корр. анализ в орг.химии", И., РГУ, 1966.
- [21] К. Bowden, M. Hardy, D. C. Parkin, Can. J. Chem., 46, 2929(1968).

Неаддитивное влияние строения и среды
на некоторые равновесные процессы с
переносом протона

Б.И.Истомин, В.А.Баранский

Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском университете, Иркутск,
664033, а/я 1665

Поступило 10 апреля 1978 г.

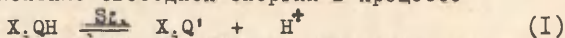
На примере анализа литературных данных для 5 равновесных процессов с переносом протона (pK_a анилина, моно- и диметиланилинов в водно-спиртовых средах, pK_a моно-, ди- и три-*n*-бутиламинов в различных средах, lgK равновесия между 4-*X*-бицикло/2,2,2/-октан-1-карбоновыми кислотами и *p*-нитрофенолят-анионом в различных средах, lgK_r для *m*-, *p*-замещенных бензойных кислот и замещенных ионов анилина в гидроксилсодержащих растворителях) показано неаддитивное влияние факторов строения и среды на эти процессы. В четырех из рассмотренных процессов обнаружен достигнутый в эксперименте переход через изопараметрическое значение меры фактора с обращением зависимости функции отклика от другого фактора.

Столкнувшись с необходимостью количественного описания эффектов среды и строения на pK_a фосфорорганических кислот при наличии большого количества недостаточно надежных и самосогласованных данных, мы исследовали совместное влияние этих факторов на некоторые равновесные процессы с переносом протона с участием классических для органической химии объектов. Исследование проводилось с целью получить ответ

на вопрос: является ли совместное влияние среды и строения на такого рода процессы аддитивным или неаддитивным. Полученные результаты представлены ниже.

Величины pK_a различных кислот, как правило, сильно зависят от среды ¹⁻³. В некоторых случаях эта зависимость хорошо описывается в рамках модели ^{4,5} Коппеля-Пальма. Однако попыток совместного описания эффектов среды и строения на равновесные процессы с переносом протона в литературе немного (см., например ⁶).

Допустим, влияние строения заместителя X_1 в кислоте X_1QH на изменение свободной энергии в процессе



где QH и Q' — начальное и конечное состояния реакционного центра, одностипно (однородно ⁵ или квазиоднородно) в любых растворителях S_j , тогда как влияние растворителя одностипно для всех X_1 . В таком случае величины pK_a кислот X_1QH в растворителях S_j должны, согласно ППЛ ⁵, адекватно описываться уравнением

$$pK_a(X_1QH, S_j) = a_0 + a_1X'_1 + a_2S'_j + a_3X'_1S'_j \quad (2)$$

где X'_1 и S'_j — количественные меры влияния факторов строения и растворителя; $a_0 + a_3$ — коэффициенты, причем a_0 должно совпадать с $pK_a(X_0QH, S_0)$; X_0 и S_0 — заместитель и растворитель, выбранные за стандартные.

Если, в согласии с ППЛ ⁵, количественные меры X'_1 и S'_j определить как

$$X'_1 = pK_a(X_1QH, S_0) - pK_a(X_0QH, S_0) \quad (3)$$

$$S'_j = pK_a(X_0QH, S_j) - pK_a(X_0QH, S_0) \quad (4)$$

то в ур.(2) на коэффициенты a_1 и a_2 накладывается априорное ограничение ⁵ $a_1 = a_2 = 1$. Назовем шкалы X'_1 и S'_j внутренними операционными шкалами[†].

Использование таких шкал для анализа действительной значимости коэффициента a_3 ур.(2) представляется весьма удобным, т.к. в этом случае для всех коэффициентов ур.(2),

[†]В отличие от внешних или конвенциональных шкал: констант заместителей, различных шкал эффекта среды и т.д.

кроме a_3 , мы располагаем их математическими ожиданиями. Это позволяет исключить, в тех случаях, когда влияние факторов в действительности аддитивно, появление значимого перекрестного члена из-за смещенности оценок $a_1 + a_3$, например, по причине неортогональности мер факторов. Использование внутренних шкал, кроме того, позволяет выявить наличие малых перекрестных членов, исключение которых не влияет существенно на статистические показатели регрессий, но приводит к смещенным оценкам коэффициентов a_1 и a_2 (см. ниже) при использовании для обработки экспериментальных данных аддитивной модели. Этот эффект невозможно обнаружить⁺ при отсутствии математических ожиданий соответствующих коэффициентов, как то обычно бывает при использовании внешних (конвенциональных) шкал (мер) факторов.

Для обнаружения наличия или отсутствия взаимного влияния факторов строения и среды, т.е. реальной значимости коэффициента a_3 в ур.(2), в равновесных процессах с переносом протона мы попытались описать несколько из изученных процессов такого рода в рамках этого уравнения с использованием внутренних шкал типа (3) и (4).

I. pK_a анилинов в водно-спиртовой системе

Альберт и Сергент² приводят таблицу значений⁷ $pK_a(25^\circ C)$ анилина, его N-метил и N,N-диметил производных в водно-этанольной системе (0 + 60 вес.% C_2H_5OH), согласно которой в области между 35 и 50% этанола характер зависимости pK_a от строения обращается. Выбрав в качестве $pK_a(x_{OH}, s_0)$ величину^{2,7} $pK_a(C_6H_5NH_3^+, H_2O) = 4,64$ и вычислив меры X_i (3 уровня) и s_j (5 уровней) по уравнениям (3) и (4), мы нашли, что вся матрица экспериментальных данных^{2,7} хорошо описывается уравнением (2) (см. А.І, табл.І) с большим коэффициентом a_3 . При этом $a_0 + a_2$ в пределах ошибок совпадают с их математическими ожиданиями. В этой серии действительно наблюдается экспериментальный переход через изопараметричес-

⁺Ситуация еще более осложняется в случае трех- и четырехфакторных моделей с перекрестными членами.

кое^{5,8} значение по фактору среды: $\hat{X}_1' = \hat{S}_j = -a_3^{-I} = -0,46 \pm 0,07$, фактор X_1 изменяется от 0 (анилин) до 5,01 (N,N-диметиланилин), а фактор S_j - от 0 (H₂O) до -0,84 (60% водный этанол), т.е. значение $\hat{S}_j$ лежит в области экспериментального интервала изменения последнего фактора. Вследствии этого в средах, содержащих более 35% этанола, наблюдается

противоречие между индукционным эффектом метильной группы и pK_a (pK_a анилина становится больше pK_a диметиланилина). В действительности, как следует из ур.(2), в среде с $S_j > \hat{S}_j$ изменение pK_a анилинов контролируется вкладом $a_1 X_1' (I > |a_3 S_j|)$, при переходе через $S_j = \hat{S}_j$ происходит смена контроля и при $S_j < \hat{S}_j$ изменение pK_a рассматриваемых соединений в водно-этанольных системах контролируется уже вкладом $a_3 S_j X_1' (I < |a_3 S_j|, S_j \leq 0)$.

2. pK_a моно-, ди- и трибутиламинов в различных средах

В нитрометане pK_a н-бутиламинов возрастает⁹ в ряду моно- < ди- < три-н-бутиламин. Аналогично ведут себя алкиламины в газовой фазе¹⁰⁻¹². В воде дибутиламин, как и другие диалкиламины, более основен^{2,13,14}, чем соответствующие моно- и тризамещенные амины, причем основность последних практически не различается. В этаноле и водно-этанольных смесях (см.¹³) зависимость pK_a бутиламинов от строения обра- щается по сравнению с нитрометаном и газовой фазой. Аналогично ведут себя другие алкиламины (см.¹³) в этаноле, метаноле и их смесях с водой.

Используя величины pK_a моно-, ди- и три-н-бутиламинов в нитрометане⁹, воде^{13,14} и этаноле¹³, выбрав за $pK_a(X_0QH, S_0)$ величину⁹ $pK_a(Bu_3NH^+, \text{нитрометан}) = 15,00$ и вычислив X_1' (3 уровня) и S_j (3 уровня) по ур.(3) и (4), мы нашли, что эти величины pK_a удовлетворительно описываются ур.(2) (см. В.1, табл.1). Оценки $a_0 + a_2$ в пределах неопределенности совпадают с их теоретическими значениями. Однако оценка a_1 имеет большую ошибку, а уравнение регрессии не имеет степеней свободы, если учитывать используемые для расчета шкал

значения pK_a . Включение данных для водно-этанольных смесей^{I3} (4 уровня) приводит к регрессии В.2(табл. I), не отличающейся значимо от В. I, что свидетельствует об устойчивости решения. Величины $\hat{X}'_1 = \hat{S}'_j = -a_3^{-I}$ составляют $-3,26 \pm 0,22$. Фактор X'_1 изменяется от 0 (Bu_3N) до $-1,06$ ($BuNH_2$), а фактор S'_j от 0 (нитрометан) до $-7,59$ (этанол) т.е. значение $\hat{S}'_j$ лежит в области экспериментального изменения фактора S'_j среды. Таким образом, ур.(2) описывает обращение зависимости pK_a бутиламинов от строения при переходе от нитрометана ($\Delta pK_a = pK_a(Bu_3N) - pK_a(BuNH_2) = 1,06$) к этанолу ($\Delta pK_a = -1,53$) и малую величину $\Delta pK_a = 0,43$ для воды. Величина $S'_j(H_2O) = -4,27$ наиболее близка к $\hat{S}'_j$. Однако оно не описывает факта большей основности вторичного амина в воде и в 23,6 мол.% водном этаноле, и требует поэтому дополнительных уточнений.

3. Равновесие между 4-Х-бицикло/2,2,2/октан-1-карбоновыми кислотами и р-нитрофенолят-анионом в различных средах

Ритчи и Льюис^{I5} измерили константы K равновесий с переносом протона между 4-Х-бицикло/2,2,2/октан-карбоновыми кислотами⁺ и ионом $p-NO_2C_6H_4O^-$ в I4 средах⁺⁺. Рассматривая только незаряженные заместители X_1 и принимая $lgK(X_0OH, S_0)$ равным lgK для незамещенной кислоты в этаноле ($0,54$, см.^{I5}), мы вычислили меры X'_1 (6 уровней) и S'_j (I4 уровней) аналогично ур.(3) и (4) и обработали весь массив из 82 экспериментальных данных по уравнению типа (2) с перекрестным членом и без него (см. С. I и С. 2 для первого случая и С. 3 и С. 4 - для второго, табл. I).

Обе модели (с перекрестным членом и без него) описывают экспериментальные данные одинаково точно. Оценки a_0 и a_1 всюду совпадают с их теоретическими значениями. Однако при неучете перекрестного члена оценка a_2 значимо отличается от своего математического ожидания и лишь включение вклада $a_3X'_1S'_j$ приводит к несмещенной оценке a_2 . Следовательно,

⁺X = OH, H, CO_2Et , COOH, Br, CN, COO^- , NH_3^+ ; см.^{I5}

⁺⁺MeOH; 90%, 75%, 50% MeOH-H₂O; EtOH; 90%, 75%, 50% EtOH-H₂O;

Таблица I
Коэффициенты и статистики χ^2 ур.(2) для различных равновесных процессов
с переносом протона

	a_0	a_1	a_2	a_3	n	f_0	R	$S_0(S\%)$
A.1	$4,644 \pm 0,042$	$1,214 \pm 0,174$	$0,995 \pm 0,077$	$2,164 \pm 0,316$	15	4	0,9940	0,058(4)
B.1	$15,306 \pm 0,317$	$1,224 \pm 0,498$	$0,962 \pm 0,063$	$0,292 \pm 0,099$	9	0	0,9932	0,410(5,7)
B.2	$15,309 \pm 0,264$	$1,245 \pm 0,407$	$0,968 \pm 0,043$	$0,306 \pm 0,067$	20	6 Γ	0,9892	0,339(4,5)
C.1	$0,591 \pm 0,023$	$0,935 \pm 0,048$	$1,016 \pm 0,021$	$-0,167 \pm 0,045$	82	60 Δ	0,9939	0,114
C.2	$0,563 \pm 0,017$	$0,950 \pm 0,036$	$0,987 \pm 0,016$	$-0,140 \pm 0,033$	72	49 Θ	0,9967	0,080(2,0)
C.3	$0,571 \pm 0,024$	$0,980 \pm 0,060$	$0,951 \pm 0,013$	—	82	60 Δ	0,9927	0,120
C.4	$0,538 \pm 0,016$	$1,051 \pm 0,034$	$0,945 \pm 0,010$	—	69	47 Δ	0,9967	0,078(1,9)
D.1	$1,176 \pm 0,015$	$1,014 \pm 0,015$	$1,110 \pm 0,073$	$0,986 \pm 0,071$	70	48 Δ	0,9958	0,040
D.2	$1,169 \pm 0,009$	$1,006 \pm 0,009$	$1,089 \pm 0,042$	$0,876 \pm 0,042$	63	41 Δ	0,9987	0,025(1,4)
D.3	$1,005 \pm 0,022$	$0,865 \pm 0,021$	$0,008 \pm 0,010$	—	70	49 Δ	0,9808	0,092
D.4	$1,089 \pm 0,012$	$0,941 \pm 0,011$	$0,013 \pm 0,004$	—	57	35 Δ	0,9965	0,041(2,4)
E.1	$5,242 \pm 0,064$	$1,003 \pm 0,016$	$1,000 \pm 0,063$	$0,199 \pm 0,015$	23	9 Δ	0,9987	0,089(1,5)
E.2	$4,915 \pm 0,084$	$0,924 \pm 0,080$	$0,133 \pm 0,015$	—	22	9 Δ	0,9959	0,149(2,6)

ауровень риска 5%. ^бЧисло степеней свободы f = общее число точек - число коэффициентов - число использованных для вычисления шкал точек. $BS\% = S_0 / (Y_{\max} - Y_{\min})$; Y - коррелируемая величина. ^гПосле исключения значимо отклоняющейся точки для $(n\text{-Bu})_2\text{NH}$ в H_2O . ^дПосле исключения максимально отклоняющейся точки $X = \text{COOH}$ в ацетоне. ^еИсключены отклоняющиеся точки для $X = \text{OH}$ (ДМСО, 90% ДМСО, 50% MeOH), COOH (MeOH, 50% MeOH, 90% MeOH, 75% ДМСО, 90% ДМСО), Br (75% ДМСО). ^вИсключены значимо отклоняющиеся точки для $X = \text{OH}$ (ДМСО, 90% ДМСО, 50% MeOH), COOH (90% ДМСО, 75% ДМСО, 90% MeOH, 50% MeOH, MeOH), Br (ДМСО, 75% ДМСО, 50% MeOH), CN (50% EtOH) и CO_2Et (ДМСО). ^иС учетом всех точек. ^кПосле исключения значимо отклоняющихся точек $m\text{-OH}$ (H_2O , $(\text{HOCH}_2)_2$), $p\text{-F}$ (H_2O), $m\text{-F}$ ($n\text{-BuOH}$, MeOH), $p\text{-MeO}$ (MeOH), $m\text{-Cl}$ (MeOH). ^лПосле исключения значимо отклоняющихся точек $m\text{-NO}_2$ (H_2O , этиленгликоль), $m\text{-HO}$ (H_2O , этиленгликоль), $p\text{-NO}_2$ (H_2O), $m\text{-I}$ (H_2O), $p\text{-Br}$ (H_2O), $m\text{-Cl}$ (H_2O), $m\text{-Br}$ (H_2O), $p\text{-F}$ (H_2O), $p\text{-Cl}$ (H_2O), $p\text{-HO}$ (H_2O), $m\text{-F}$ (H_2O). ^мПосле исключения значимо отклоняющейся точки для $p\text{-F}$ (H_2O). ^нПосле исключения значимо отклоняющейся точки для $p\text{-F}$ (H_2O), $m\text{-NO}_2$ (H_2O).

в данной серии действительно существует статистически значимое, хотя и очень малое, взаимодействие между факторами строения и среды. Изопараметрические точки $\hat{X}_i' = \hat{S}_j' = -a_3^{-1} = 7,14 \pm 1,68$. Фактор X_i' меняется от 0(H) до 0,78(CN), а фактор S_j' - от 0(EtOH) до -2,49(ДМСО), т.е. изопараметричность в данном эксперименте не реализуется.

4. Относительная сила замещенных бензойных кислот в различных растворителях при 25°C

Белл¹ приводит заимствованные из работы¹⁶ значения $\lg K_r$ замещенных бензойных кислот в 5 растворителях (вода, этиленгликоль, метанол, этанол и n -бутанол). Из этих данных ДМСО; 90%, 75% и 50% ДМСО- H_2O ; ацетон; 90% H_2O -ацетон; см.¹⁵

[†]Относительно незамещенной кислоты.

ных очевидно, что для ряда заместителей величина $\lg K_r$ становится более отрицательной при переходе от воды к н-бутанолу, а для других заместителей эта величина изменяется в противоположную сторону. Выбрав величину $\lg K_r$ для $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ в этаноле ($\lg K_r = 1,17$) за $\lg K_r(X_0\text{QH}, S_0)$ и числив меры X_1^1 (14 уровней) и S_1^1 (5 уровней) по уравнениям типа (3) и (4), мы нашли, что экспериментальные данные для м-, р-замещенных кислот хорошо описываются аналогичным (2) уравнением (см. Д.1 и Д.2, табл.1). Коэффициенты $a_0 \div a_2$ великолепно совпадают с их математическими ожиданиями. Неучет перекрестного члена также приводит к хорошему описанию после исключения ряда значимо отклоняющихся значений⁺ (см. Д.3 и Д.4, табл.1). Однако оценки $a_0 \div a_2$ в этом случае не совпадают с их математическими ожиданиями. Это свидетельствует в пользу реальной значимости эффекта взаимодействия факторов среды и строения в данном процессе.

Согласно регрессии Д.2, $X_1^1 = S_1^1 = -1,142 \pm 0,055$. Фактор среды S_1^1 изменяется от 0 (этанол) до $-0,39$ (H_2O), а фактор строения X_1^1 — от 0 ($p\text{-NO}_2$) до $-1,72$ ($p\text{-HO}$), т.е. значение X_1^1 попадает в интервал экспериментального изменения фактора строения и в данной серии наблюдается переход через изопараметрическое значение по заместителю (в отличие от примеров 1 и 2, см. выше) с обращением зависимости $\lg K_r$ от среды. К значению X_1^1 наиболее приближается X_1^1 для заместителя м-Ме ($X_1^1 = -1,23$), для которого величина $\lg K_r$ меняется незначительно¹ ($-0,06$ в воде, $-0,09$ в этиленгликоле, $-0,09$ в метаноле, $-0,06$ в этаноле и $-0,10$ в н-бутаноле).

5. Относительная сила замещенных ионов анилина в воде, метаноле и этаноле при 25°C

В этой же монографии¹ приведены значения¹⁷⁺⁺ $\lg K_r$ для ряда замещенных ионов анилина в воде, метаноле и этаноле. Здесь также наблюдается различный характер изменения $\lg K_r$ при переходе от воды к этанолу для разных заместителей.

⁺Исключены практически все значения $\lg K_r$ в воде.

⁺⁺Относительно иона анилина; см. 1,17

Выбрав $\lg K_r(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+, \text{EtOH}) = 5,21$ из $\lg K_r(X_0\text{OH}, S_0)$ и вычислив аналогично уравнениям (3) и (4) меры X_1' (8 уровней) и S_j' (3 уровня), мы нашли, что величины $\lg K_r$ для м-, р-замещенных соединений адекватно описываются аналогичным (2) уравнением (см. Е.І, табл.І), коэффициенты которого хорошо совпадают с их математическими ожиданиями. Исключение перекрестного члена приводит к регрессии Е.2 (табл.І) с высоким коэффициентом корреляции и несколько худшим стандартом S_0 . Однако оценки $a_0 + a_2$ в этом случае уже не совпадают с их математическими ожиданиями, что доказывает реальную значимость перекрестного члена.

Согласно регрессии Е.І, $X_1' = S_j' = -5,025 \pm 0,404$. Фактор среды S_j' изменяется от 0 (этанол) до -1,61 (вода), а фактор строения X_1' — от 0 ($p\text{-NO}_2$) до -5,78 ($p\text{-Me}$). Значение X_1' , очевидно, попадает в интервал экспериментального изменения X_1' и лежит между значением X_1' для м-Me (-5,5) и р-F (-4,85), для которых наблюдается противоположное направление изменения $\lg K_r$ в зависимости от среды, т.е. здесь также реализуется переход через изопараметрическое значение по заместителю.

Заключение

Таким образом, анализ литературных данных для равновесных процессов переноса протона с участием классических для физической органической химии объектов показывает, что факторы строения и среды в таких процессах влияют неаддитивно, т.е. интенсивность влияния эффекта среды зависит от строения и наоборот. Этот вывод следует, по-видимому, считать общим. При этом важно, что учет по каким-либо априорным соображениям эффекта взаимодействия между средой и строением может привести к хорошим в статистическом смысле регрессионным уравнениям. Однако оценки их коэффициентов будут смещенными.

Следует отметить, что в четырех из рассмотренных нами примеров реализуется переход через изопараметрическое значение либо фактора среды (примеры 1 и 2), либо фактора

строения (примеры 4 и 5) с экспериментально наблюдаемым обращением характера зависимости функции отклика от изменения второго фактора.

Все расчеты для настоящей работы выполнены на ЭЦВМ "Наири С" по программе многомерного регрессионного анализа, основанной на алгоритмах Дрейпера и Смита¹⁸, с добавлением процедуры перемножения факторов¹⁹. Программа точно воспроизводит все тестовые задачи из руководства¹⁸.

Литература

1. Белл Р., Протон в химии, "Мир", М., 1977
2. Альберт А., Сергент Е., Константы ионизации кислот и оснований, "Химия", М.-Л., 1964
3. Измайлов Н.А., Электрохимия растворов, "Химия", М., 1966
4. Koppel I.A., Palm V.A., Chap.5 in Advances in Linear Free Energy Relationships, Chapman N., & Shorter J. (Eds.), Plenum Press, L., 1972
5. Палм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1977
6. Miller S.I., Multiple Variation and Linear Correlation, Preprint of Paper, Department of Chemistry, Illinois Institute of Tehnology, Chicago, Illinois, USA, 1962
7. Gutbezahl G., Grunwald E., J.Am.Chem.Soc., 75, 559 (1953)
8. Палм В.А., Истомин Б.И., Реакц.способн.орг.соед., 6, 427 (1969)
9. Матросов Е.И., Козаченко А.Г., Кабачник М.И., Изв. АН СССР, сер.хим., 1470 (1976)
10. Briggs J.P., Yamdagni R., Kebarle P., J.Am.Chem.Soc., 94, 5128 (1972)
11. Kebarle P., in Enviromental Effects on Molecular Structure and Properties, B.Pullman (Ed.), p. 81-94, D.Reidel Publishing Co., Dordrecht-Holland, 1975
12. Коппель И.А., Карельсон М.И., Реакц. способн.орг.соед., 11, 985 (1975)

13. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, под ред. В.А.Пальма, т.1(1), М., 1975
14. Perrin D., Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solutions, L., 1965
15. Ritchie C.D., Lewis E.S., J.Am.Chem.Soc., 85, 591 (1962)
16. Elliott J.H., Kilpatrick M., J.Phys.Chem., 45, 454, 466, 473 (1941)
17. Kilpatrick M., Arenberg O.A., J.Am.Chem.Soc., 75, 3812 (1953)
18. Дрейпер Н., Смит Г., Прикладной регрессионный анализ, "Статистика", М., 1973
19. Линкельштейн Б.Л., Сухоруков Ю.И., Пивоваров С.А., Донских В.И., Истомин Б.И., Реакц.способн.орг.соед., 13, 358 (1976)

УДК: 541.124

ЯВЛЕНИЕ ИЗОПАРАМЕТРИЧНОСТИ В ХИМИЧЕСКИХ
СДВИГАХ ЯМР ^{13}C 1,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ

Б.И.Истомин

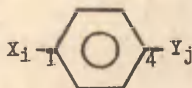
Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском университете, Иркутск,
664033, а/я 1665

Поступило 12 апреля 1978 г.

Найдено, что химические сдвиги $\Delta\delta$ ЯМР ^{13}C 1,4-дизамещенных бензолов $\text{X}_1\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}_j$ хорошо описываются неаддитивным уравнением (I), что является формально-математической причиной наблюдаемого в экспериментальных данных обращения зависимости $\Delta\delta$ от строения Y_j при изменении X_1 .

Неаддитивное влияние различных факторов на физические, физико-химические и химические свойства органических соединений и на разнообразные процессы с их участием является в настоящее время хорошо установленным фактом (например, см. I-II). Результатом такой неаддитивности является эффект изопараметричности^{2,12-14}, т.е. возможность обращения зависимости функции отклика (= характеристики изучаемого свойства или процесса) от одного из факторов при переходе через изопараметрическое значение по другому при их неаддитивном влиянии. Такое обращение экспериментально наблюдается в некоторых кинетических и равновесных процессах (например, см. I²⁻¹⁶).

Тафт с сотрудниками недавно сообщили¹⁰ химические сдвиги $\Delta\delta$ ^{13}C в положении C-4 для 48 дизамещенных бензолов и нашли, что влияние на них заместителей X_1 и Y_j неаддитивно. Это подтверждено¹¹ Линчем на более обширной совокупности



экспериментальных данных.

$$\text{Значения } ^{10} \Delta\delta (\text{X}_1\text{OY}_j) = \delta(\text{X}_1\text{OY}_j) - \delta(\text{HOY}_j)$$

возрастают при переходе от $X_1 = \text{NH}_2$ к $X_1 = \text{NO}_2$ при любых Y_j , однако при переходе от $Y_j = \text{NO}_2$ к $Y_j = \text{CN}$ уменьшаются для $X_1 = \text{NH}_2, \text{MeO}$ и Me и возрастают для всех других X_1 ¹⁰.

Если допустить, что заместитель X_1 влияет на $\Delta\delta$ при любых Y_j аддитивно⁺, а заместитель Y_j влияет аддитивно⁺ при любых X_1 , то, согласно ППЛ², эти величины должны подчиняться уравнению

$$\Delta\delta(X_1, Y_j) = a_0 + a_1 X_1' + a_2 Y_j' + a_3 X_1' Y_j' \quad (1)$$

где X_1' и Y_j' — меры влияния факторов X_1 и Y_j , определяемые как

$$X_1' = \Delta\delta(X_1, Y_0) - \Delta\delta(X_0, Y_0) \quad (2)$$

$$Y_j' = \Delta\delta(X_0, Y_j) - \Delta\delta(X_0, Y_0) \quad (3)$$

$\Delta\delta(X_0, Y_0)$ — значение $\Delta\delta$ при заместителях X_1 и Y_j , выбранных за стандартные, $a_0 + a_2$ — коэффициенты. ППЛ накладывает на эти коэффициенты ограничения²: $a_0 = \Delta\delta(X_0, Y_0)$ и $a_1 = a_2 = 1$.

Выбор за $\Delta\delta(X_0, Y_0)$ значения $\Delta\delta(\text{CF}_3, \text{H}) = 3.41$, расчет мер X_1' (9 уровней) и Y_j' (6 уровней) из соотношений (2) и (3) и обработка матрицы данных¹⁰ привели к регрессиям А.1 и А.2 в табл. I. Регрессия А.2, от которой значимо отклоняются $\Delta\delta$ для 6 соединений, отличается высоким коэффициентом корреляции R , ее стандарт S_0 не превышает таковых для корреляций¹⁰ $\Delta\delta$ при $Y_j = \text{Const}$ с константами G_1 и G_R заместителей X_1 . Оценки $a_0 + a_2$ хорошо совпадают с их теоретическими значениями, что свидетельствует о несмещенности оценки a_3 . Таким образом, зависимость величин¹⁰ $\Delta\delta(X_1, Y_j)$ от строения X_1 и Y_j удовлетворительно следует для всех комбинаций X_1 и Y_j , кроме исключенных, уравнению (1), будучи существенно неаддитивной. Благодаря этому, интенсивность влияния заместителя X_1 на величину $\Delta\delta$ зависит от строения Y_j и наоборот.

Согласно А.2, изопараметрические значения $\hat{X}_1 = \hat{Y}_j = -a_3^{-1}$

⁺По одному формальному типу (механизму) взаимодействия (однородный случай²) или одновременно по нескольким механизмам, соотношение которых в общем эффекте заместителя не зависит от природы Y (квазиоднородный случай).

$= -4.62 \pm 0.36$ (см.², I₂) . Фактор X_1^j меняется от -13.21 (NH₂) до $+2.81$ (NO₂), а фактор Y_j^i — от -1.71 (NO₂) до 0.28 (CN), т.е. изопараметрическое значение $\hat{X}_1^j$ попадает в интервал экспериментального изменения X_1^j , чем объясняется наблюдаемое обращение зависимости $\Delta\delta$ от строения Y_j при изменении X_1 . К значению $\hat{X}_1^j$ наиболее приближается X_1^j для заместителя Cl (4.77).

Обращение зависимости $\Delta\delta = f(Y_j)$ при переходе от $X_1^j < \hat{X}_1^j$ ($X_1 = \text{NH}_2, \text{OMe}, \text{Me}$) к $X_1^j > \hat{X}_1^j$ ($X_1 = \text{CF}_3, \text{CN}, \text{NO}_2$) связано со сменой ее контроля: в первом случае зависимость контролируется вкладом $a_3 X_1^j Y_j^i$ ($|a_3 X_1^j| > 1$), тогда как во втором осуществляется контроль аддитивным вкладом Y_j^i ($|a_3 X_1^j| < 1$).

Таблица I
Кoeffициенты и статистики^a уравнений (I) и (4)
для химических сдвигов $\Delta\delta$ I₃C в положении
C-4 I,4-дизамещенных бензолов

	a_0	a_1	a_2	a_3	n^b	R	S_0 (S% ^в)
A.1	3.401 ± 0.195	0.987 ± 0.027	1.106 ± 0.187	0.196 ± 0.025	48 ^г (30)	0.989	0.74 (3.9)
A.2	3.360 ± 0.106	0.984 ± 0.016	1.093 ± 0.101	0.216 ± 0.016	42 ^д (24)	0.996	0.39 (2.4)
B.1	-1.324 ± 0.056	---	---	0.205 ± 0.003	42 ^е	0.995	0.39 (2.4)

^aУровень риска 5%. ^бЧисло точек в обработке; в скобках дано число степеней свободы = общее число точек — число искоемых связей — число значений функции отклика, использованных для расчета мер X_1^j и Y_j^i . ^в $S\% = S_0 / (\Delta\delta_{\max} - \Delta\delta_{\min})$. ^гC учетом всех 48 значений ^д10. ^еПосле исключения значимо отклоняющихся значений для а) $X_1 = \text{NH}_2$, $Y_j = \text{CN}$, б) $X_1 = \text{NH}_2$, $Y_j = \text{NO}_2$, в) $X_1 = \text{MeO}$, $Y_j = \text{NO}_2$, г) $X_1 = \text{NH}_2$, $Y_j = \text{NH}_2$; д) $X_1 = \text{NH}_2$, $Y_j = \text{MeO}$, е) $X_1 = \text{F}$, $Y_j = \text{CN}$ ^еПосле исключения значимо отклоняющихся точек для тех же, что и в сноске (г), комбинаций X_1 и Y_j .

Значимые отклонения от регрессии А.2 наблюдаются для комбинаций $X_i = \text{NH}_2$ и $Y_j = \text{CN}$, $X_i = \text{NH}_2$ и $Y_j = \text{NO}_2$, $X_i = \text{MeO}$ и $Y_j = \text{NO}_2$, $X_i = \text{F}$ и $Y_j = \text{CN}$, в случае которых возможен значительный вклад в $\Delta\delta$ прямого полярного сопряжения между заместителями. Также значимо, но в противоположную сторону отклоняются точки для $X_i = Y_j = \text{NH}_2$, $X_i = \text{NH}_2$ и $Y_j = \text{MeO}$. Причиной отклонений здесь является, по-видимому, конкуренция однотипных заместителей за сопряжение с фениленовой системой. Меры X'_i и Y'_j в случае отклоняющихся соединений уже не отражают истинного взаимодействия между X_i и Y_j вследствие нарушения в таких соединениях использованных при выводе уравнения (I) допущений (см. выше).

Корреляция между мерами X'_i и Y'_j отсутствует, что свидетельствует о различии формальных типов (механизмов) влияния заместителей X_i и Y_j на величину $\Delta\delta^{13}\text{C}$ в положении С-4. Это может быть связано, например, с различием линейных комбинаций индукционного и резонансного термов в суммарных эффектах X_i и Y_j или с тем, что X'_i и Y'_j являются функциями различных типов элементарных взаимодействий.

Линейные преобразования мер X'_i и Y'_j

$$X''_i = X'_i + a_3^{-1}$$

$$Y''_j = Y'_j + a_3^{-1}$$

приводят уравнение (I) к мультипликативной форме

$$\Delta\delta(X_i, Y_j) = a_0 + a_3 X''_i Y''_j \quad (4)$$

которой в табл. I отвечает регрессия В. I. От нее значимо отклоняются значения $\Delta\delta$ для тех же соединений, что и от регрессий А.2 (см. табл. I).

Все расчеты выполнены на ЭВМ "Наири-С" по программе многомерного регрессионного анализа, основанной на алгоритмах¹⁸.

Л и т е р а т у р а

1. Miller S. I., J. Am. Chem. Soc., 81, 101 (1959); Multiple Variation and Linear Correlations, Preprint of Paper, Department of Chemistry, Illinois Institute of Technology, Chicago, Illinois, USA, 1962
2. Пальм В. А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1977

3. Exner O., Coll. Czech. Chem. Commun., 41, 1516 (1976)
4. Экснер О., Этот журнал, 14, 365 (1977)
5. Истомин Б.И., Автореферат канд.диссертации, Тарту, ТГУ, 1973
6. Истомин Б.И., Пальм В.А., Этот журнал, 8, 845 (1971), 9, 469, ~~847~~ (1972), 10, 537, 567, 588 (1973)
7. Истомин Б.И., Сухоруков Ю.И., Сухорукова Н.А., Финкельштейн Б.Л., Этот журнал, 14, 476 (1977)
8. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Ю.И., Донских В.И., Этот журнал, 14, 492 (1977)
9. Истомин Б.И., Баранский В.А., Этот журнал, 15, 215 (1978)
10. Bromilow J., Brownlee R.T.C., Topsom R.D., Taft R.W., J. Am. Chem. Soc., 98, 2020 (1976)
11. Lynch B.M., Can. J. Chem., 55, 541 (1977)
12. Пальм В.А., Истомин Б.И., Этот журнал, 6, 427 (1969)
13. Истомин Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.Н., Истомина С.Н., Этот журнал, 12, 289 (1975)
14. Истомин Б.И., Пальм В.А., Этот журнал, 9, 1225 (1972)
15. Коппель И.А., Этот журнал, 13, 237 (1976)
16. Ивин Б.А., Рутковский Г.В., Русавская Т.Н., Социлин Е.Г., Этот журнал, 13, 41 (1976)
17. Сендега Р.В., Макитра Р.Г., Процайло Т.А., Этот журнал, 14, 129 (1977)
18. Дрейпер Н., Смит Г., Прикладной регрессионный анализ, "Статистика", М., 1973

ПЛ И ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ СО СТРОЕНИЕМ
В РЯДУ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

5. Сравнение резонансных вкладов некоторых заместителей в pK_a фосфорорганических и карбоновых кислот

Б.И.Истомин, В.А.Баранский

Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском университете, Иркутск,
664033, а/я 1665

Поступило 14 мая 1978 г.

Показано наличие линейной зависимости между резонансными вкладами $\Delta pK_{a(C)}$ и $\Delta pK_{a(P)}$ заместителей OH , O^- и R_h в $pK_a(25^\circ C, H_2O)$ кислот $XCOOH$ и $X_1X_2P(O)OH$. Из близости отношений $\Delta pK_{a(C)}/\Delta pK_{a(P)}$ и $\rho^*(XCOOH)/\rho^*(X_1X_2P(O)OH)$ сделан вывод о близости соотношений между резонансным и индукционным вкладами в суммарном эффекте заместителя в сериях диссоциации $XCOOH$ и $X_1X_2P(O)OH$. Показана хорошая корреляция вкладов сопряжения с константами σ_R^+ заместителей X .

Ранее показано¹, что на процесс диссоциации кислот $X_1X_2P(O)OH$ заместители X_1 и X_2 оказывают влияние в основном по индукционному и резонансному механизмам. При этом величина $\rho^*(25^\circ C, H_2O)$ для этой серии ($1,322 \pm 0,026$; см.¹) оказалась близкой к соответствующей величине²⁻⁴ $\rho^*(25^\circ C, H_2O)$ карбоновых кислот $XCOOH$ ($1,809 \pm 0,028$; см.³), что связано с близостью¹ величин σ^* начального и конечного состояний реакционных центров в этих сериях. Величина⁴ ко-

¹В работах⁵ для pK_a карбоновых кислот с объемными заместителями найдено $\delta = 0,25$ ($25^\circ C$, 50% 2-бутоксигетанол-вода)

эфициента чувствительности к стерическому эффекту заместителей также приблизительно одинакова в этих сериях. Поэтому представляет интерес сопоставление резонансных вкладов заместителей в pK_a фосфорорганических и карбоновых кислот. В случае первой серии резонансные вклады $\Delta pK_a(P)$ некоторых заместителей определены ранее¹. Найдено, что резонансные вклады заместителей OR_1 и $p-, m-X_1C_6H_4$ практически не зависят, в пределах точности обработанных данных, от природы $R_1 \in (H \text{ или любой алкил})$ и X_1 . Кроме того, найдено¹, что учет электростатической поправки^{6,7} для pK_{a2} и pK_{a3} фосфоновых и фосфорной кислот не улучшает качества описания массива экспериментальных данных, но существенно изменяет величину вклада $\Delta pK_a(P)$ заместителя O^- .

В табл. I сопоставлены величины резонансных вкладов $\Delta pK_a(P)$ заместителей OH , O^- (с учетом и без учета электростатической поправки) и Ph с резонансными вкладами $\Delta pK_a(C)$ тех же заместителей выделенными из $pK_a(25^\circ C, H_2O)$ карбоновых кислот. Мы ограничились этими заместителями из-за того, что для других способных к сопряжению заместителей мы либо не имеем оценок pK_a соответствующих карбоновых кислот, либо существующие оценки pK_a фосфорорганических кислот определены недостаточно надежно. Вклады сопряжения $\Delta pK_a(C)$ заместителей для серии карбоновых кислот вычислены по уравнению³

$$\Delta pK_a(C) = pK_{a,exp} - 4,748 + 1,809 \sigma^* \quad (I)$$

Величины $pK_{a,exp}$ взяты из компиляции⁸, константы⁺ σ^* для Ph и OH взяты из³, для O^- принято, в согласии с результатами^{4,7} $\sigma^* = 0$.

В случае заместителя O^- электростатическая поправка и $O, I_3(25^\circ C, 80\% \text{ 2-метоксиэтанол-вода})$. Для pK_a кислот $X_1X_2P(O)OH$ ($25^\circ C, H_2O$) величина¹ δ равна $0,19 \pm 0,25$.

⁺Несмотря на появление в последнее время более надежных значений σ^* (см.⁷), константы³ σ^* использованы здесь потому, что при анализе¹ pK_a кислот $X_1X_2P(O)OH$ и расчете вкладов $\Delta pK_a(P)$ были использованы величины σ^* из работы³.

$\Delta \text{pK}_{\text{a(ес)}}$ в величину $\text{pK}_{\text{a}}(^-\text{O}\text{COOH})$ вычислена по рекомендованному уравнению^{6,7} (см. I) с использованием для иона $\text{CO}(\text{O}^-)_2$ модели с локализацией зарядов на двух атомах O^- и с сохранением двойной связи $\text{C}=\text{O}$. Такая модель выбрана по аналогии с использованной^I для учета соответствующих поправок заместителей O^- в $\text{pK}_{\text{a}}(\text{X}_1\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{OH})$ при X_1 и/или $\text{X}_2 = \text{O}^-$. Используя величины $(\text{C}-\text{O}^-) = 1,36 \text{ \AA}$ (см. I⁹), $\angle \text{OCO}^- = 120^\circ$ и $\xi(\text{H}_2\text{O}) = 81$, для иона $\text{CO}(\text{O}^-)_2$ найдена величина $\Delta \text{pK}_{\text{a(ес)}} = 1,27$.

На рис. I показана линейная зависимость величин $\Delta \text{pK}_{\text{a(C)}}$ для кислот XCOOH от соответствующих вкладов $\Delta \text{pK}_{\text{a(P)}}$ для кислот $\text{X}_1\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$. Регрессия проходит через начало координат, т.е. через точку для $\text{X} = \text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{Me}$ и для других неспособных к сопряжению заместителей. На одну линию ложатся точки для заместителя O^- как в случае учета, так и без учета поправок на электростатическое взаимодействие между заряженными заместителями и реакционным центром в конечном состоянии. Статистические показатели и коэффициенты зависимости

$$\Delta \text{pK}_{\text{a(C)}} = a + b \Delta \text{pK}_{\text{a(P)}} \quad (2)$$

приведены в табл. 2 и свидетельствуют об удовлетворительном качестве описания.

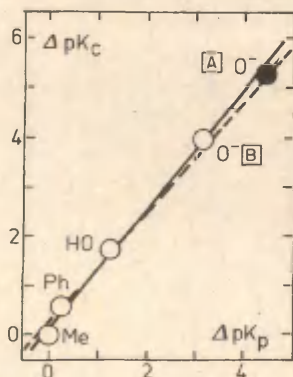


Рис. I. Зависимость между резонансными вкладами $\Delta \text{pK}_{\text{a(C)}}$ и $\Delta \text{pK}_{\text{a(P)}}$ в pK_{a} кислот XCOOH и $\text{X}_1\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ соответственно. Сплошная линия соответствует введению электростатической поправки для заместителей O^- (точка Б), пунктирная — отсутствию такой поправки (точка А).

Таблица I

Резонансные вклады $\Delta pK_a(P)$ и $\Delta pK_a(C)$ в $pK_a(25^\circ C, H_2O)$ кислот $X_1X_2P(O)OH$ и $XCOOH$

X	$\Delta pK_a(P)^a (F)$	$pK_a(XCOOH)$	$\Delta pK_a(C)$
OH	$1,221 \pm 0,063 (5I)^b$	$4,12^e, ж$	$1,74^3$
O^-	$3,160 \pm 0,041^B(4O)^b$ $4,486 \pm 0,041^F(4O)^b$	$10,0^e, ж$	$3,98^3, и$ $5,25^3, к$
Ph	$0,256 \pm 0,041 (2O)^b$	$4,20^e$	$0,57^3$
Me	$0,00^d$	—	$0,00^d$

^aИз работы^I. ^bF— число степеней свободы (см.^I). ^BC учетом электростатической поправки (см.^I). ^FБез учета электростатической поправки (см.^I). ^dПо определению (см.^{I,3}). ^eУсредненная величина из приводимых в компиляции⁶. ^жC учетом статистической поправки. ³Вычислено по ур.(I). ^иC учетом электростатической поправки. ^кБез учета электростатической поправки.

Очевидно, величины a в табл.2 не отличаются значимо от нуля, а коэффициенты b значимо не различаются между собой. Следовательно при анализе pK_a карбоновых кислот, как и в случае pK_a кислот $X_1X_2P(O)OH$, мы не можем сделать вывода о необходимости учета электростатических поправок, ограничиваясь рассмотрением только заместителей O^- . Учет такой поправки влияет только на величину вклада сопряжения для этого заместителя. Однако ситуация изменяется когда рассматриваются^{4,7} заряженные заместители, не находящиеся в сопряжении с реакционным центром.

Следует отметить, что при наличии удовлетворительной линейной взаимосвязи между $\Delta pK_a(C)$ и $\Delta pK_a(P)$ хорошая корреляция между любой из этих величин и резонансными константами⁷ G_R^o или величинами $-0,18 pK_a^X$ для заместителей X отсутствует не зависимо от того, учитываем мы электростатическую поправку для заместителя O^- или нет.

Согласно табл. I, величины $\Delta pK_a(C)$ несколько больше соответствующих величин $\Delta pK_a(P)$. Их отношение определяет

Таблица 2

Коэффициенты и статистики для регрессии (2) и
регрессии $\Delta pK_a(C) = b \Delta pK_a(P)$

	a	b	n
с учетом $\Delta pK_a(es)$ для O^-	$0,15 \pm 0,10$	$1,23 \pm 0,06$	4^a
	—	$1,29 \pm 0,05$	4^b
без учета $\Delta pK_a(es)$ для O^-	$0,19 \pm 0,12$	$1,14 \pm 0,06$	4^b
	—	$1,19 \pm 0,05$	4^r

^aОбработка по ур.(2); $R = 0,9976$; $S_0 = 0,15$. ^bБез свободного члена, т.е. при $a = 0$ в ур.(2); $R = 0,9976$; $S_0 = 0,18$. ^rОбработка по ур.(2); $R = 0,9979$; $S_0 = 0,19$. ^rБез свободного члена; $R = 0,9974$; $S_0 = 0,23$.

коэффициент b в ур.(2), величина которого близка (см.табл. 2) к отношению $\rho^+(XCOOH)/\rho^+(X_1X_2P(O)OH) = 1.809/1.322 = 1.37 \pm 0.04$, т.е. отношение резонансных вкладов заместителей в сериях $XCOOH$ и $X_1X_2P(O)OH$ оказывается близким⁺ к отношению соответствующих индукционных вкладов. Отсюда следует вывод о том, что в этих сериях практически⁺⁺ близки соотношения между резонансными и индукционными вкладами в суммарном эффекте заместителя.

Реакционные центры $-C(O)OH$ и $>P(O)OH$ относятся к $-R$ -типу⁷, поэтому можно ожидать корреляции между вкладами сопряжения $\Delta pK(C)$ и $\Delta pK(P)$ и константами⁷ $G_R^+ = G^+ - G^0$ заместителей Ph , OH и O^- , относящихся к $+R$ -типу. Действительно, между $\Delta pK(C)$ и G_R^+ существует превосходная линейная зависимость (см.рис.2):

$$\Delta pK(C) = (-2,209 \pm 0,003) G_R^+ \\ R = 0,9999 \quad S_0 = 0,005$$

проходящая через начало координат.

От этой линии регрессии значительно отклоняется точка для вклада сопряжения заместителя O^- , вычисленная без уче-

⁺В случае серии $X_1X_2P(O)OH$ имеются в виду вклады, связанные с одним заместителем.

⁺⁺Согласно свойству пропорции.

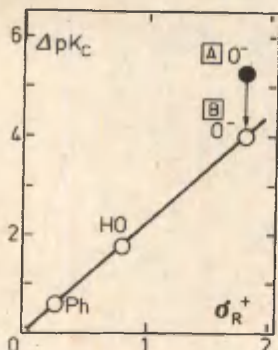


Рис.2. Зависимость резонансных вкладов ΔpK_C в pK_a (25° С, H_2O) кислот $XCOOH$ от констант (см.⁷) G_R^+ заместителей X. Точка Б соответствует электростатически скорректированному, а точка А - некорректированному значениям $pK_a(^-OC(O)OH)$.

та электростатической поправки⁶. Этот факт однозначно доказывает необходимость введения такой поправки в случае заряженных заместителей, сопрягающихся с реакционным центром. Таким образом, величины $pK_e(H_2O, 25^\circ C)$ карбоновых кислот адекватно описываются уравнением⁺

$$pK_a(XCOOH) = pK_a^0 + \rho^* G^* + \rho_R^+ G_R^+ + \Delta pK_{es}$$

где pK_a^0 - свободный член, численно совпадающий с pK_a уксусной кислоты (см.⁷), ρ^* - чувствительность серии к индукционному влиянию заместителя X, ρ_R^+ - чувствительность серии к резонансному влиянию⁺⁺, ΔpK_{es} - соответствующая электростатическая поправка⁶ в случае заряженных заместителей X.

⁺Коэффициенты ρ^* и ρ_R^+ равны -1.809 и -2.209, если использовать основанную на pK_a замещенных уксусных кислот шкалу³ постоянных G^* , и могут несколько измениться при использовании других шкал (см.⁷).

⁺⁺Вклад сопряжения по определению равен нулю для всех заместителей, не имеющих неподеленных электронных пар на α -атоме или не являющихся α , β -ненасыщенными.

Для кислот $X_1X_2P(O)OH$ корреляция между вкладами сопряжения заместителей Rh , OH и O^- и соответствующими константами G_R^+ имеет несколько худшие статистические показатели

$$\Delta pK_{(P)} = (-1.709 \pm 0.087) G_R^+ \\ R = 0.9974 \quad S_0 = 0.172$$

От этой корреляции, как и в серии карбоновых кислот, значительно отклоняется оценка $\Delta pK_{(P)}$ для заместителя O^- , полученная без учета электростатической поправки. Однако от линии регрессии значимо отклоняются также точки, отвечающие резонансным вкладам^I заместителей ORh и SR . Причины таких отклонений нам в настоящее время не понятны и этот вопрос требует дополнительных исследований. Однако $pK_a(H_2O, 25^\circ C)$ кислот $X_1X_2P(O)OH$ с $X_1, X_2 \neq ORh$ или SR будут описываться уравнением

$$pK_a(X_1X_2P(O)OH) = pK_a(Me_2P(O)OH) + \rho^* \sum G^* + \\ + a_I G_I^* G_2^* + \delta \sum E_s + \rho_R^+ \sum G_R^+ + \\ + \Delta pK_{es}$$

где ρ^* , a_I и δ — соответствующие факторы чувствительности^I, $\rho_R^+ = -1.709$ и ΔpK_{es} — электростатическая поправка.

Авторы благодарят проф. В.А.Пальма за обсуждение результатов настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранский В.А., Истомин Б.И., Калабина А.В., Реакц. способн.орг.соед., 13, 263 (1976)
2. Справочник химика, т.3, "Химия", М., 1965
3. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, I-ое издание, "Химия", Ленинград, 1967
4. Коппель И.А., Карельсон М.М., Пальм В.А., Реакц.способн. орг.соед., 10, 497 (1973)

5. Bowden K., Chapman N.B., Shorter J., J.Chem.Soc., 3370 (1964); Bowden K., Young K.C., Can.J.Chem., 47, 2775, (1969); see also Shorter J., Chap.2 in Advances in Linear Free Energy Relationships, Ed. by N.B.Chapman and Shorter, Plenum Press, 1972
6. Пальм В.А., Нуммерт В.Н., Пюсса Т.О., Карельсон М.М., Коппель И.А., Реакц.способн.орг.соед., 10, 223 (1973)
7. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, 2^{ое} изд., "Химия", Л., 1977
8. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, под.ред. В.А.Пальма, т.1(1), ВИНТИ АН СССР, М., 1975
9. Гордон А., Форд Р., Спутник химика, "Мир", М., 1976

ППЛ И ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ СО СТРОЕНИЕМ
В РЯДУ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

4. Анализ pK_a кислот $X_1X_2P(O)OH$ в водно-спиртовых смесях

В.А.Баранский, Б.И.Истомин

Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском университете, Иркутск,
664033, а/я I665

Поступило 14 мая 1978 г.

В рамках единого уравнения описаны экспериментальные величины pK_a фосфиновых, pK_{a1} и pK_{a2} фосфиновых кислот в воде, 50% и 80%(об.) водном этаноле (20 - 25°C). Показано, что в пределах данной реакционной серии растворитель влияет на интенсивность резонансного взаимодействия заместителей с реакционным центром, а интенсивность индукционного и стерического влияния заместителей в указанных растворителях практически постоянна.

В работе^I показано, что величины pK_a кислот $X_1X_2P(O)OH$ при закреплении всех возможных переменных факторов (температуры, растворителя и т.д.), кроме факторов строения должны описываться уравнением

$$pK_a(X_1X_2P(O)OH) = a_0 + a_1 \sum G_1^* + a_2 \sigma_1^* \sigma_2^* + a_3 \sum E_{s(1)} + a_4 \sum \Delta pK_a(1) \quad (I)$$

где ΔpK_a - резонансный вклад заместителя.

Если помимо заместителя варьируется растворитель, то в ур.(I) кроме члена, учитывающего аддитивный вклад, вносимый растворителем в энергетику процесса, могут появиться²⁻⁴ перекрестные члены, характеризующие возмущение, ока-

зывается растворителем на индукционный, стерический и резонансный эффекты заместителя

$$\begin{aligned} \text{pK}_a(\text{X}_1\text{X}_2\text{P(0)OH}) = & \text{v}_0 + \text{v}_1 \sum \text{G}_1^* + \text{v}_2 \text{G}_1^* \text{G}_2^* + \text{v}_3 \sum \text{E}_{\text{в}(1)} + \\ & + \text{v}_4 \sum \Delta \text{pK}_{\text{a}(1)} + \text{v}_5 \text{S} + \text{v}_6 \text{S} \sum \text{G}_1^* + \text{v}_7 \text{S} \text{G}_1^* \text{G}_2^* + \\ & + \text{v}_8 \text{S} \sum \text{E}_{\text{в}(1)} + \text{v}_9 \text{S} \sum \Delta \text{pK}_{\text{a}(1)} \end{aligned} \quad (2)$$

где S — мера влияния растворителя. Величины pK_a в одном растворителе (S = константа) должны тогда описываться уравнением

$$\begin{aligned} \text{pK}_a(\text{X}_1\text{X}_2\text{P(0)OH}) = & \text{a}'_0 + \text{a}'_1 \sum \text{G}_1^* + \text{a}'_2 \text{G}_1^* \text{G}_2^* + \text{a}'_3 \sum \text{E}_{\text{в}(1)} + \\ & + \text{a}'_4 \sum \Delta \text{pK}_{\text{a}(1)} \end{aligned} \quad (3)$$

где $\text{a}'_0 = \text{v}_0 + \text{v}_5 \text{S}$; $\text{a}'_1 = \text{v}_1 + \text{v}_6 \text{S}$; $\text{a}'_2 = \text{v}_2 + \text{v}_7 \text{S}$; $\text{a}'_3 = \text{v}_3 + \text{v}_8 \text{S}$; $\text{a}'_4 = \text{v}_4 + \text{v}_9 \text{S}$ в согласии с ур.(2). Отличие оценок коэффициентов $\text{a}'_1 + \text{a}'_4$ этого уравнения от оценок коэффициентов $\text{a}_1 + \text{a}_4$ ур.(I) при переходе от воды к другому растворителю должно свидетельствовать о наличии тех или иных перекрестных членов.

pK_a фосфиновых, pK_{aI} и pK_{a2} фосфоновых кислот
в 50%(об.) водном этаноле[†]

Экспериментальные величины pK_a кислот $\text{X}_1\text{X}_2\text{P(0)OH}$ в воде хорошо описываются⁵ уравнениями типа (I) с учетом электростатической поправки $\Delta \text{pK}_{\text{a(ес)}}$ (характеризующей электростатическое взаимодействие между двумя заместителями O^-)^{††}

$$\begin{aligned} \text{pK}_a = & (3,055 \pm 0,037) + (-1,307 \pm 0,025) \sum \text{G}_1^* + (0,123 \pm \\ & \pm 0,025) \text{G}_1^* \text{G}_2^* + (-0,214 \pm 0,018) \sum \text{E}_{\text{в}} + (1,066 \pm \\ & \pm 0,011) \sum \Delta \text{pK}_a \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{R} = 0,9972; \text{S}_0 = 0,143; \text{n} = 109$$

или без ее учета

[†]Использованные величины pK_a приведены в табл.4.

^{††}Резонансные вклады заместителей O^- в ур.(4) и (5) взяты равными 3,16 и 4,486 соответственно. Резонансные вклады других заместителей в ур.(4) и (5) одинаковы (см.⁵).

$$pK_a = (3,047 \pm 0,036) + (-1,324 \pm 0,026) \sum G^* + (0,120 \pm 0,026) G_1^* G_2^* + (-0,219 \pm 0,014) \sum E_s + (1,027 \pm 0,014) \sum \Delta pK_a \quad (5)$$

$$r = 0,9974; S_0 = 139; n = 109$$

Соответствующие коэффициенты чувствительности и статистики в этих уравнениях не различаются, не позволяя решить вопрос о необходимости введения электростатических поправок в коррелируемые величины. Поэтому для 50% водного этанола нами также проведены корреляции как с учетом (для pK_{a2} фоновых кислот) электростатической поправки[†] так и без ее учета. Параметры этих корреляций представлены в табл. I.

Основными в табл. I следует считать, по соображениям, приведенным в работе⁵, корр. №1 и №3. Коэффициенты $a'_0 + a'_4$ в этих корреляциях в пределах их ошибок одинаковы независимо от того учитываем мы электростатические поправки или нет.

Значения коэффициента a'_2 в корр. №1 и №3 отличаются от соответствующих значений в корр. №2 и №4, что может являться следствием смещенности оценки a'_2 в корр. №1 и №3 из-за неортогональности переменных $\sum G^*$ и $G_1^* G_2^*$ (подробнее см.⁵). Оценки других коэффициентов в корр. №2 и №4 неотличимы от оценок коэффициентов в корр. №1 и №3 соответственно. Таким образом, и в этом случае (см.⁵) арилзамещенные кислоты, по-видимому, составляют единую совокупность с другими кислотами.

Если сравнить коэффициенты чувствительности в корр. №2 и в ур. (4) и в корр. №4 и в ур. (5) соответственно, то очевидно, что изменились коэффициенты^{††} a'_0 и a'_4 , а коэффициенты $a'_1 + a'_3$ остались без изменения. Отсюда можно предположить, что: I) интенсивность индукционного и стерического взаимодействия заместителей с фосфорильной группой практи-

[†]Для 50%(об.) водного этанола ($\xi = 60,8$ см.⁶) электростатическая поправка, рассчитанная как описано в работе⁵ = 1,58.

^{††}Коэффициент a_0 должен быть равен $pK_a(\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{OH})$ в 50% (об.) водном этаноле.

Таблица I

Результаты анализа величин pK_a фосфиновых, pK_{aI} и pK_{a2} фосфиновых кислот в 50%(об.) водном этаноле по ур.(3)

Коэф- ты и показатели корр.	№ I ^A	№ 2 ^B	№ 3 ^B	№ 4 ^Г
a_0	$4,432 \pm 0,066$	$4,673 \pm 0,063$	$4,508 \pm 0,049$	$4,761 \pm 0,059$
a_1	$-1,157 \pm 0,043$	$-1,128 \pm 0,042$	$-1,250 \pm 0,043$	$-1,425 \pm 0,059$
a_2	$0,010 \pm 0,042$	$0,126 \pm 0,040$	$0,023 \pm 0,031$	$0,150 \pm 0,035$
a_3	$-0,218 \pm 0,017$	$-0,234 \pm 0,020$	$-0,226 \pm 0,012$	$-0,213 \pm 0,018$
a_4	$0,831 \pm 0,032$	$0,739 \pm 0,016$	$0,950 \pm 0,034$	$0,859 \pm 0,010$
n	23	54	23	54
r	0,9989	0,9977	0,9987	0,9976
s_0	0,090	0,114	0,094	0,112

^A Корреляция с учетом электростатической поправки, но без учета соединений, в которых X - арилы. Из-за значимого отклонения исключена точка для $PhCH_2(O^-)P(O)OH$.

^B Корреляция с учетом электростатической поправки и с учетом соединений с арильными заместителями.

Из-за значимых отклонений исключены: $p-HO\phi P(O)(OH)_2$, $PhCH_2(O^-)P(O)OH$, $p-NH_2SO_2\phi P(O)(OH)_2$.

^B Корреляция без учета электростатической поправки и без учета соединений, в которых X - арилы. Из-за значимого отклонения исключена точка для $PhCH_2(O^-)P(O)OH$.

^Г Корреляция без учета электростатической поправки, но с учетом соединений с арильными заместителями. Из-за значимых отклонений исключены точки те же, что и в корр. 2 (см. ^B).

чески не зависит от растворителя; 2) растворитель несколько влияет на интенсивность резонансного взаимодействия заместителей с реакционным центром.

Совместные корреляции величин pK_a кислот
 $X_1X_2P(O)OH$ в воде, 50% и 80%(об.) водном
этаноле⁺

Величины pK_a , измеренные в неводных и смешанных растворителях, могут содержать как значительные по величине ошибки, связанные, например, с изменением⁷ водородной функции стеклянного электрода в этих растворителях, так и систематические ошибки, различные для данных, полученных разными авторами. Статистическая обработка большого количества плохо самосогласованных данных может привести к значительной неопределенности в оценках коэффициентов $v_0 + v_9$ в ур.(2), что, в свою очередь, может привести к фактической незначимости коэффициентов, имеющих малые абсолютные значения. Поэтому для проверки ур.(2) мы использовали только величины pK_a , измеренные в воде, 50% и 80%(об.) водном этаноле, т.к. большинство последних величин получено одним автором (см.⁸) и можно предположить, что они достаточно хорошо самосогласованы. Результаты статистического анализа величин pK_a кислот $X_1X_2P(O)OH$ в трех указанных растворителях с учетом электростатических поправок (для pK_{a2} фосфоновых, pK_{a2} и pK_{a3} фосфорной кислот) представлены в табл.2.

Мера влияния растворителя (S) введена операционно^{3,4} из pK_{aI} феноксифосфоновой кислоты по уравнению

$$S_i = pK_a(PhOP(O)(OH)_2, S_i) - pK_a(PhOP(O)(OH)_2, H_2O)$$

$$S(H_2O) = 0; S(50\%) = 1,40; S(80\%) = 2,14.$$

Корр. №1 табл.2, учитывающая только аддитивное влияние растворителя, достаточно хорошо, с точки зрения статистических показателей, описывает всю совокупность величин pK_a ; однако коэффициенты v_4 и v_5 не равны единице, что противоречит ППЛ (см.⁴). Корр. №2, учитывающая все возможные перекрестные члены строение-растворитель, адекватно описывает всю совокупность величин pK_a , однако коэффициенты v_7 и v_8

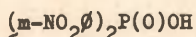
⁺Использованные величины $pK_a(50\% C_2H_5OH - H_2O)$ и $pK_a(80\% C_2H_5OH - H_2O)$ см. табл.4. Величины $pK_a(H_2O)$ взяты из⁵.

Таблица 2

Обработка pK_a по ур. (2) с учетом электростатических поправок в воде, 50% и 80%(об.) водном этаноле

Кэф- ты и пока- затели корр.	№ 1 ^a	№ 2 ^a	№ 3 ^a	№ 4 ^a	№ 5 ^b
B_0	$3,250^{\pm}$ $\pm 0,048$	$3,095^{\pm}$ $\pm 0,041$	$3,098^{\pm}$ $\pm 0,040$	$3,054^{\pm}$ $\pm 0,040$	$2,982^{\pm}$ $\pm 0,031$
B_1	$-1,281^{\pm}$ $\pm 0,032$	$-1,305^{\pm}$ $\pm 0,025$	$-1,307^{\pm}$ $\pm 0,024$	$-1,271^{\pm}$ $\pm 0,025$	$-1,188^{\pm}$ $\pm 0,020$
B_2	$0,092^{\pm}$ $\pm 0,032$	$0,110^{\pm}$ $\pm 0,024$	$0,110^{\pm}$ $\pm 0,023$	$0,112^{\pm}$ $\pm 0,024$	$0,033^{\pm}$ $\pm 0,019$
B_3	$-0,228^{\pm}$ $\pm 0,023$	$-0,230^{\pm}$ $\pm 0,022$	$-0,229^{\pm}$ $\pm 0,017$	$-0,217^{\pm}$ $\pm 0,018$	$-0,213^{\pm}$ $\pm 0,013$
B_4	$0,903^{\pm}$ $\pm 0,013$	$0,986^{\pm}$ $\pm 0,012$	$0,989^{\pm}$ $\pm 0,012$	$0,982^{\pm}$ $\pm 0,012$	$0,984^{\pm}$ $\pm 0,010$
B_5	$0,793^{\pm}$ $\pm 0,021$	$1,016^{\pm}$ $\pm 0,030$	$1,010^{\pm}$ $\pm 0,029$	$1,055^{\pm}$ $\pm 0,028$	$1,046^{\pm}$ $\pm 0,021$
B_6	—	$0,046^{\pm}$ $\pm 0,013$	$0,048^{\pm}$ $\pm 0,013$	—	—
B_7	—	$-0,007^{\pm}$ $\pm 0,017$	—	—	—
B_8	—	$0,017^{\pm}$ $\pm 0,025$	—	—	—
B_9	—	$-0,151^{\pm}$ $\pm 0,013$	$-0,153^{\pm}$ $\pm 0,013$	$-0,136^{\pm}$ $\pm 0,012$	$-0,119^{\pm}$ $\pm 0,010$
R	0,9921	0,9957	0,9959	0,9955	0,9974
S_0	0,239	0,171	0,168	0,173	0,125
n	188	188	188	188	168

^aИз-за значимых отклонений исключены: $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{P(O)OH}$, $t\text{-Bu(O}^-\text{)P(O)OH}$; $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{(O}^-\text{)P(O)OH}$, $\text{Cl}_2\text{CHP(O)(OH)}_2$ все в H_2O ;



Корреляция получена из корреляции №3 после исключения всех отклоняющихся точек: $p\text{-EtO}\phi(\text{O}^-)\text{P(O)OH}$, $(\text{PhO})_2\text{P(O)OH}$, $\text{Ph}_2\text{CHP(O)(OH)}_2$, $i\text{-Pr}(\text{O}^-)\text{P(O)OH}$, $i\text{-Bu}(\text{O}^-)\text{P(O)OH}$, $\text{neo-Pen}(\text{O}^-)\text{P(O)OH}$, $\text{MeO}(\text{O}^-)\text{P(O)OH}$, $(p\text{-Me}\phi)_2\text{P(O)OH}$, $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{P(O)(OH)}_2$, $p\text{-NH}_2\phi(\text{O}^-)\text{P(O)OH}$, $p\text{-NH}_2\text{SO}_2\phi(\text{O}^-)\text{P(O)OH}$, $\text{Pr}(\text{O}^-)\text{P(O)OH}$, $\text{Et}(\text{O}^-)\text{P(O)OH}$, $\text{ClCH}_2\text{P(O)(OH)}_2$, $p\text{-Me}\phi(\text{O}^-)\text{P(O)OH}$ все в H_2O , $p\text{-HO}\phi\text{P(O)(OH)}_2$, $m\text{-NO}_2\phi(\text{O}^-)\text{P(O)OH}$, $p\text{-NH}_2\text{SO}_2\phi(\text{O}^-)\text{P(O)OH}$, $p\text{-NO}_2\phi(\text{O}^-)\text{P(O)OH}$ все в 50% $\text{EtOH-H}_2\text{O}$; $p\text{-Me}\phi\text{OP(O)(OH)}_2$, PhOP(O)(OH)_2 все в 80% $\text{EtOH-H}_2\text{O}$

незначимы. Значимость коэффициента v_6 (см. корр. №2 и №3), если его появление не связано с неортогональностью (см. ¹) переменной $\sum G^*s$ с другими переменными в ур. (2), формально свидетельствует о влиянии растворителя на интенсивность индукционного взаимодействия заместителя с реакционным центром. Однако исключение этого вклада (вместе с вкладами, коэффициенты которых в корр. №2 незначимы) не приводит к заметному изменению качества описания (ср. статистические показатели корр. №2 и №3 с показателями корр. №4). Кроме того, коэффициенты v_4 и v_5 в корр. №4, как того требует ППЛ, неотличимы от единицы, а коэффициент v_0 не отличается от экспериментального значения $\text{pK}_a(\text{Me}_2\text{P(O)OH})$ в воде (3,04)⁵. Таким образом, корр. №4 удовлетворяет как статистическим, так и теоретическим требованиям. Коэффициенты $v_0 + v_3$ в этой корреляции не отличаются, в пределах их ошибок, от соответствующих коэффициентов ур. (4), а значимость коэффициента v_9 свидетельствует о наличии перекрестного члена $\sum \Delta \text{pK}_a s$ (см. ур. (2)).

Таким образом, корреляции табл. 2 подтверждают сделанное выше предположение о том, что растворитель оказывает влияние на интенсивность резонансного взаимодействия заместителя с реакционным центром при диссоциации кислот $\text{X}_1\text{X}_2\text{P(O)OH}$.

Результаты статистического анализа величин pK_a без учета электростатических поправок представлены в табл. 3.

Таблица 3

Обработка r_{K_a} по ур.(2) без учета электростатических поправок в воде, 50% и 80%(об.) водном этаноле

Коэф- ты и пока- затели корр.	№ 1 ^a	№ 2 ^a	№ 3 ^a	№ 4 ^b
v_0	$3,237 \pm 0,042$	$3,111 \pm 0,046$	$3,166 \pm 0,038$	$3,159 \pm 0,034$
v_1	$-1,316 \pm 0,028$	$-1,289 \pm 0,032$	$-1,322 \pm 0,024$	$-1,320 \pm 0,022$
v_2	$0,101 \pm 0,027$	$0,136 \pm 0,031$	$0,106 \pm 0,023$	$0,106 \pm 0,020$
v_3	$-0,230 \pm 0,020$	$-0,225 \pm 0,023$	$-0,244 \pm 0,017$	$-0,245 \pm 0,014$
v_4	$0,981 \pm 0,008$	$0,948 \pm 0,010$	$0,954 \pm 0,008$	$0,951 \pm 0,007$
v_5	$0,854 \pm 0,018$	$0,924 \pm 0,041$	$0,962 \pm 0,024$	$0,963 \pm 0,020$
v_6	—	$0,058 \pm 0,034$	—	—
v_7	—	$-0,120 \pm 0,052$	—	—
v_8	—	$-0,006 \pm 0,027$	—	—
v_9	—	$-0,039 \pm 0,010$	$-0,042 \pm 0,008$	$-0,038 \pm 0,007$
R	0,9966	0,9969	0,9979	0,9987
S_0	0,210	0,186	0,160	0,125
n	188	188	188	166

^aИз-за значимых отклонений исключены те же точки, что и в корр.№1 табл.2.

^bКорреляция получена из корр.№3 после исключения всех отклоняющихся точек: $(i-Pr)_2P(O)OH$, $(Bu)_2P(O)OH$, H_3PO_4 , $ClCH_2P(O)(OH)_2$, $(PhO)_2P(O)OH$, $(p-Me\phi)_2P(O)OH$, $(t-Bu)_2P(O)OH$, $Me(O^-)P(O)OH$, $i-Pr(O^-)P(O)OH$, $MeO(O^-)P(O)OH$, $i-Bu(O^-)P(O)OH$, $neo-Pen(O^-)P(O)OH$, $p-NH_2NH\phi(O^-)P(O)OH$, $Ph_2CH(O^-)OH$, $p-NH_2SO_2\phi P(O)(O^-)OH$, все в H_2O ; $(p-Me\phi)_2P(O)OH$, $(p-HO\phi)_2P(O)OH$, все в 50% $EtOH-H_2O$; $(i-Pr)_2P(O)OH$, $(EtO)_2P(O)OH$, $(PrO)_2P(O)OH$, $(PhO)_2P(O)OH$, $(p-MeO\phi)_2P(O)OH$, все в 80% $EtOH-H_2O$

Таблица 4

Величины pK_a (50% и 80% (об.) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$) кислот $\text{X}_1\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$

X_1	X_2	$\text{pK}_{a1} (\text{pK}_{a2})$	1	2	3
I	2	3			
50% EtOH - H_2O					
PhO	PhO	2,28	m-Cl $\emptyset$	OH(O ⁻)	3,13 ^b (6,06 ^c)
p-Me $\emptyset$ O	p-Me $\emptyset$ O	2,32	m-NH $\emptyset$	OH(O ⁻)	(6,43 ^c)
Pr	Ph	4,15	m-Br $\emptyset$	OH(O ⁻)	3,15 ^b (6,08 ^c)
i-Pr	Ph	4,28	m-OH $\emptyset$	OH(O ⁻)	3,40 ^b (6,35 ^c)
c-Pen	Ph	4,21	m-NO $\emptyset$	OH(O ⁻)	2,67 ^b (5,55 ^c)
Ph	Ph	3,43	p-HOOC $\emptyset$	OH(O ⁻)	3,10 ^b
p-Me $\emptyset$	Ph	3,74	m-HOOC $\emptyset$	OH(O ⁻)	3,13 ^b
p-Me $\emptyset$	p-Me $\emptyset$	3,91	PhO	OH(O ⁻)	2,91 ^b
p-MeO $\emptyset$	p-MeO $\emptyset$	3,82	p-Me $\emptyset$ O	OH(O ⁻)	2,99 ^b
Me	OH(O ⁻)	3,95 ^b (7,02 ^c)	80% EtOH - H_2O		
Et	OH(O ⁻)	4,05 ^b (7,22 ^c)	Me	Me	5,15
Pr	OH(O ⁻)	4,15 ^b (7,32 ^c)	i-Pr	i-Pr	5,63
Bu	OH(O ⁻)	4,25 ^b (7,42 ^c)	Bu	Bu	5,63
c-Pen	OH(O ⁻)	4,37 ^b (7,47 ^c)	MeO	MeO	3,01
PhCH $_2$	OH(O ⁻)	3,60 ^b (6,52 ^c)	EtO	EtO	3,15
(Ph) $_3\text{C}$	OH(O ⁻)	4,15 ^b (7,12 ^c)	PrO	PrO	3,29
Ph	OH(O ⁻)	3,45 ^b (6,33 ^c)	PhO	PhO	2,27
p-Me $\emptyset$	OH(O ⁻)	3,62 ^b (6,50 ^c)	p-Me $\emptyset$ O	p-Me $\emptyset$ O	2,91
p-Cl $\emptyset$	OH(O ⁻)	3,23 ^b (6,11 ^c)	Pr	Ph	4,72
p-Br $\emptyset$	OH(O ⁻)	3,18 ^b (6,13 ^c)	i-Pr	Ph	4,89
p-OH $\emptyset$	OH(O ⁻)	3,74 ^b (6,61 ^c)	c-Pen	Ph	4,85
p-EtO $\emptyset$	OH(O ⁻)	3,67 ^b (6,60 ^c)	Ph	Ph	4,24
p-EtS $\emptyset$	OH(O ⁻)	3,44 ^b (6,44 ^c)	p-Me $\emptyset$	p-Me $\emptyset$	4,45
p-NO $\emptyset$	OH(O ⁻)	2,60 ^b (5,54 ^c)	p-MeO $\emptyset$	p-MeO $\emptyset$	4,59
p-AcNH $\emptyset$	OH(O ⁻)	3,45 ^b (6,34 ^c)	p-Cl $\emptyset$	p-Cl $\emptyset$	3,48
p-NH $_2\text{SO}_2\emptyset$	OH(O ⁻)	2,82 ^b (5,64 ^c)	p-Me $\emptyset$	Ph	4,45
m-NH $_2\text{NH}\emptyset$	OH(O ⁻)	(6,34 ^c)	m-NO $\emptyset$	m-NO $\emptyset$	2,37
			c-Pen	OH(O ⁻)	5,00 ^b
			PhO	OH(O ⁻)	3,66 ^b
			p-Me $\emptyset$ O	OH(O ⁻)	3,73 ^b

$\text{pK}_a(\text{exp})$ взяты из справочника⁸. ^b Табулируемая величина: $\text{pK}_a(\text{exp}) + 1\text{g}2$. ^c Табулируемая величина: $\text{pK}_a(\text{exp}) - 1\text{g}2 - \Delta\text{pK}_{a(\text{es})}$.

В этих корреляциях сохраняется та же закономерность, что и в корреляциях табл.2, однако коэффициенты в ₄ в корр.№3 и №4 табл.3 незначительно, но значительно отличаются от единицы. Таким образом, корреляции с учетом электростатических поправок (корр. табл.2) формально более строго соответствуют требованиям ППЛ, хотя малая величина отклонения коэффициентов в ₄ в корр.№3 и №4 табл.3 от единицы не позволяет, по нашему мнению, и в этом случае сделать вывод о необходимости учета электростатических поправок.

Все расчеты выполнены по программам многомерного регрессионного анализа, основанным на алгоритмах руководства⁹, на ЭЦВМ "БЭСМ-4" и "Наири С". Для статистических оценок использован 5% уровень риска.

Литература

1. Истомин Б.И., Баранский В.А., Лобанов А.Д., Гречкин Е.Ф., Реакц.способн.орг.соед., 12, 69 (1975)
2. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1977
3. Истомин Б.И., Сухоруков Ю.И., Сухорукова Н.А., Финкельштейн Б.Л., Реакц.способн.орг.соед., 14, 460 (1977)
4. Истомин Б.И., Баранский В.А., Реакц.способн.орг.соед., 15, 215 (1978)
5. Баранский В.А., Истомин Б.И., Калабина А.В., Реакц.способн.орг.соед., 13, 263 (1976)
6. Kondo I., Matsui T., Tokura N., Bull.Chem.Soc.Japan, 42, 1037 (1969)
7. Бейтс Р., Определение рН. Теория и практика, "Химия", Л., 1972
8. Таблицы констант скорости и равновесия гетерогенных органических реакций, под.ред. Пальма В.А., ВИНТИ АН СССР 1(1). 1975
9. Дрейпер Н., Смит Г., Прикладной регрессионный анализ, "Статистика", М., 1973

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БЕНЗОАТОВ
 XII. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ АЛКИЛБЕНЗОАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ДО-
 БАВОК NaClO_4 И NaCl (I)

В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу

Тартуский государственный университет, лаборатория хими-
 ческой кинетики и катализа, г. Тарту, ЭССР

Поступило 20 мая 1978 г.

Исследована кинетика щелочного гидролиза заме-
 щенных алкилбензоатов $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO-X}$ ($x = \text{CH}_2\text{Cl}$;
 $(\text{CH}_2)_2\text{OH}$; $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$; CH_3 ; C_2H_5) в зависимости от кон-
 центрации добавок NaClO_4 и NaCl при 50°C в воде.
 В случае всех изученных алкилбензоатов с электро-
 нейтральными заместителями обнаружены отрицатель-
 ные солевые эффекты. Величины солевых эффектов в
 случае добавок NaClO_4 значительно больше, чем это
 наблюдается в случае добавок NaCl . Для алкилбен-
 зоатов значение константы a в зависимости ($\lg k_c -$
 $\lg k_o = \Delta \lg k = a \lg k_o + b$ (k_o - константа ско-
 рости при нулевой концентрации добавляемого элект-
 ролита) очень незначительно ($a = -0,08$ для NaClO_4 ,
 $\sqrt{\mu} = 2,3$), по сравнению с аналогичными величинами в
 случае замещенных фенилбензоатов ($a = -0,46$) и фе-
 нилтозилатов ($a = -0,21$).

Найдена обратная пропорциональность между ве-
 личинами a и константами реакционной серии ρ .
 Произведение $a\rho$ для данного раствора соли можно
 считать постоянной величиной, характеризующей из-
 менение величины ρ при переходе от чисто водно-
 го раствора к данному солевому раствору.

Предыдущие наши исследования^{I-II} солевых эффектов для, например, двадцати межионных реакций с участием субстрата с заряженным заместителем (щелочной гидролиз бензоатов и фенилтозилатов) в присутствии добавок нейтрального электролита NaCl показали, что величина максимального солевого эффекта не всегда может быть интерпретирована в рамках чисто электростатической модели¹²:

$$\lg k_{\infty} - \lg k_0 = \frac{\Delta F_{el}^{\ddagger}}{2,3RT} = \frac{Ne^2 z_X \cdot z_Y}{2,3RT \cdot \epsilon \cdot l_{XY}^2} = \frac{331 z_X \cdot z_Y}{2,3RT \cdot \epsilon \cdot l_{XY}^2} \quad (1)$$

где k_{∞} — предельное значение наблюдаемой константы скорости при бесконечном увеличении концентрации электролита (на "плато"), k_0 — константа скорости при нулевой концентрации электролита, N — число Авогардо, e — элементарный заряд, z_X и z_Y обозначают заряды заместителя и реакционного центра в активированном состоянии, ϵ — макроскопическая диэлектрическая постоянная среды, $l_{XY}^{\ddagger}$ — расстояние между центрами зарядов в активированном состоянии.

Трудности сводятся к тому, что солевые эффекты $\Delta \lg k_{\infty}$ для одного и того же заряженного заместителя, обнаруженные в случае двух, достаточно аналогичных реакционных серий (щелочной гидролиз фенилбензоатов и фенилтозилатов), вполне незначимо отличаются друг от друга. Однако, если при вычислении эффекта электростатического взаимодействия заряженного заместителя с реакционным центром (в случае щелочного гидролиза фенилтозилатов и фенилбензоатов) предположить локализацию ионного заряда в активированном состоянии на атоме кислорода уходящей группы и полную нейтрализацию противоионом в ионной паре, то указанные величины для одного и того же заряженного заместителя должны оказаться равными. Отличие экспериментальных значений $\Delta \lg k_{\infty}$ от вычисленных, согласно формуле (1), электростатических поправок приводит к вполне определенным трудностям. С одной стороны не ясно, насколько оправдано использование столь упрощенной модели при интерпретации электростатической составляющей в случае как фенилбензоатов так и фенилтозилатов. С другой

стороны не исключено, что экспериментальная величина $\Delta \lg k$ включает также изменения интенсивности специфической сольватации. С целью получения дополнительной информации об указанных вопросах, нами было предпринято изучение влияния добавок NaClO_4 на кинетику щелочного гидролиза фенилбензоатов и фенилтозилатов в случае как заряженных так и электронейтральных заместителей. Было найдено^{13,14}, что для реакций с участием субстратов с электронейтральными заместителями наблюдаются довольно большие солевые эффекты, величины которых линейно зависят от значений $\lg k_0$:

$$\Delta \lg k = a \lg k_0 + b, \quad (2)$$

где k_0 — константа скорости при нулевой концентрации добавляемого электролита.

Предполагалось, что величины солевых эффектов субстратов с электронейтральными заместителями характеризуют изменение интенсивности специфической сольватации при переходе от чистой воды к солевым растворам. Путем вычитания члена специфической сольватации от суммарного солевого эффекта, для заряженных заместителей могут быть найдены величины солевых эффектов чисто электростатического характера.

В этих целях целесообразно более подробно изучать зависимость величин солевых эффектов субстратов с электронейтральными заместителями в зависимости от природы последних для тех реакционных серий и нейтральных электролитов, в случае которых были изучены солевые эффекты применительно к заряженным заместителям.

Ниже будут приведены данные о кинетике щелочного гидролиза замещенных алкилбензоатов в зависимости от концентрации добавок NaClO_4 и NaCl .

Экспериментальная часть

Кинетика щелочного гидролиза замещенных алкилбензоатов $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($\text{X} = \text{CH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$, CH_3 , C_2H_5) изучалась в зависимости от концентрации добавок NaClO_4 и NaCl при 50°C в воде.

Таблица I

Константы скорости щелочного гидролиза бензоатов C_6H_5COOX в присутствии добавок $NaClO_4$ при $50^\circ C$ в воде. В скобках указана средняя квадратическая ошибка среднего арифметического.

$10^2 \cdot C_{NaOH}$	C_{NaClO_4}	$M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$10^2 \cdot C_{NaOH}$	C_{NaClO_4}	$10 \cdot k$ $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
$X = CH_2Cl$			$X = CH_3$		
0,121	-	$5,03 \pm 0,15$ $5,18 \pm 0,28^*$	4,85	-	$2,79 \pm 0,07$ $2,91 \pm 0,04^*$
0,121	1,00	$3,21 \pm 0,11$	4,85	0,986	$2,09 \pm 0,04$
0,121	4,00	$2,03 \pm 0,13$	4,85	4,07	$1,24 \pm 0,02$
0,121	5,31	$1,50 \pm 0,10$	4,85	5,53	$1,02 \pm 0,01$
$X = (CH_2)_2Cl$			$X = C_2H_5$		
2,42	-	$0,543 \pm 0,009$ $0,429 \pm 0,047^*$	9,22	-	$1,44 \pm 0,03$ $1,38 \pm 0,06^*$
2,42	0,989	$0,334 \pm 0,009$	9,22	1,12	$0,991 \pm 0,011$
2,42	4,01	$0,187 \pm 0,004$	9,22	3,84	$0,608 \pm 0,001$
2,42	5,31	$0,171 \pm 0,003$	9,22	5,06	$0,477 \pm 0,004$
			6,78	5,31	$0,555 \pm 0,014$
$X = (OH)_2OCH_3$					
4,85	-	$0,292 \pm 0,004$ $0,252 \pm 0,010^*$			
4,85	1,00	$0,203 \pm 0,005$			
4,85	4,00	$0,128 \pm 0,001$			
4,85	5,29	$0,109 \pm 0,006$			

* Приведены в работе 4.

Таблица 2

Константы скорости щелочного гидролиза бензоатов строения C_6H_5COOX в присутствии добавок $NaCl$ при $50^\circ C$ в воде. В скобках указана средняя квадратическая ошибка среднего арифметического

$10^2 \cdot C_{NaOH}$	C_{NaClO_4}	k $M^{-1} \cdot сек^{-1}$	$10^2 \cdot C_{NaOH}$	C_{NaClO_4}	$10 \cdot k$ $M^{-1} \cdot сек^{-1}$
$X = CH_2Cl$			$X = CH_3$		
0,121	-	$5,03 \pm 0,15$	4,85	-	$2,79 \pm 0,07$
0,121	1,00	$4,77 \pm 0,13$	4,85	1,00	$2,69 \pm 0,06$
0,121	4,00	$3,71 \pm 0,22$	4,85	4,00	$2,73 \pm 0,04$
0,121	4,84	$3,45 \pm 0,17$	4,85	4,81	$2,74 \pm 0,04$
$X = (CH_2)_2Cl$			$X = C_2H_5$		
2,42	-	$0,543 \pm 0,009$	9,22	-	$1,44 \pm 0,03$
2,42	1,00	$0,461 \pm 0,011$	9,22	0,967	$1,30 \pm 0,02$
2,42	4,00	$0,422 \pm 0,008$	9,22	3,81	$1,30 \pm 0,03$
2,42	4,82	$0,422 \pm 0,011$	9,22	4,55	$1,27 \pm 0,02$
$X = (CH_2)_2OCH_3$					
4,85	-	$0,292 \pm 0,004$			
4,85	1,00	$0,264 \pm 0,009$			
4,85	4,00	$0,265 \pm 0,008$			
4,85	4,84	$0,270 \pm 0,004$			

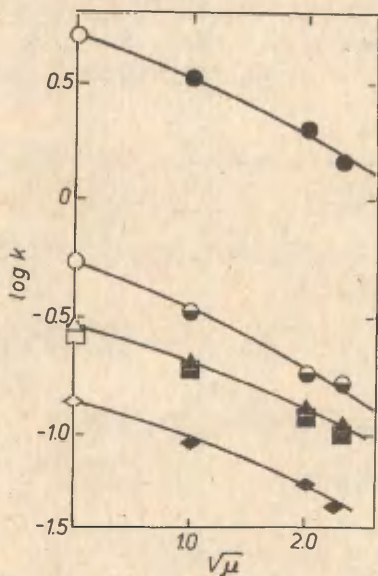


Рис. I. Зависимость $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ для щелочного гидролиза замещенных алкилбензоатов C_6H_5COO-X в присутствии добавок $NaClO_4$. $50^\circ C$, H_2O

● - $X = CH_2Cl$

■ - $X = CH_3$

◐ - $X = (CH_2)_2Cl$

◆ - $X = C_2H_5$

▲ - $X = (CH_2)_2OCH_3$

Светлые точки на ординате относятся к измерениям без добавок $NaClO_4$, т.е. при $C_{NaClO_4} = 0$.

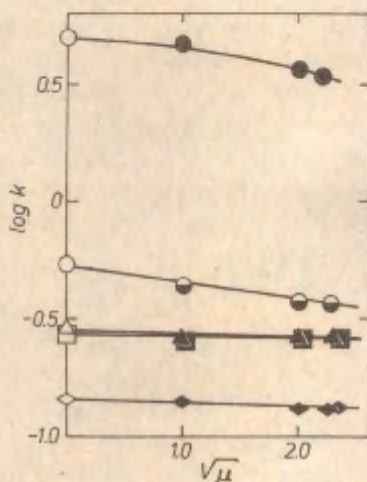


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ для щелочного гидролиза замещенных алкилбензоатов C_6H_5COO-X в присутствии добавок $NaCl$. $50^\circ C$, H_2O .

- - $X = CH_2Cl$ ■ - $X = CH_3$
 ◐ - $X = (CH_2)_2Cl$ ◆ - $X = C_2H_5$
 ▲ - $X = (CH_2)_2OCH_3$

Светлые точки на ординате относятся к измерениям без добавок $NaCl$, т.е. при $C_{NaCl} = 0$

Получение и характеристика исследованных алилбензоатов и методика кинетических измерений приведены в работах^{3,4}. Кинетические измерения проводились в псевдомономолекулярных условиях при большом избытке щелочи. Константы скорости второго порядка вычислялись путем деления псевдомономолекулярных констант скорости на концентрацию щелочи. Измерения при каждой ионной силе повторялись 4-6 раз и вычислялись арифметические средние полученных констант скорости второго порядка. Соответствующие величины k при различных концентрациях NaClO_4 и NaCl приведены в таблицах I и 2.

На рисунке I представлены зависимости $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ (μ - ионная сила) для щелочного гидролиза замещенных алилбензоатов $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в присутствии добавок NaClO_4 .

На рисунке² приведена такая же зависимость в присутствии добавок NaCl .

Обсуждение результатов

Величины солевых эффектов $\Delta \lg k = \lg k_c - \lg k_o$ (k_c - константа скорости в присутствии нейтральной соли) щелочного гидролиза алкилбензоатов в присутствии добавок NaClO_4 значительно превышают те, которые наблюдаются в присутствии добавок NaCl (см. табл.3). Однако в обоих случаях введение заместителей приводит лишь к незначительным изменениям в величинах $\Delta \lg k$. Об этом же свидетельствуют низкие значения параметров a в уравнении (2), по сравнению с таковыми для фенилбензоатов и фенилтозилатов^{13,14} (см. рис.3).

С учетом данных для всех заместителей для алкилбензоатов в присутствии добавок NaClO_4 соблюдается следующее соотношение:

$$\Delta \lg k^{\text{NaClO}_4} = -0,49(\pm 0,01) - 0,07(\pm 0,02) \lg k_o$$

$$r = 0,892; \quad a = 0,02$$

С учетом данных только для электроотрицательных заместителей

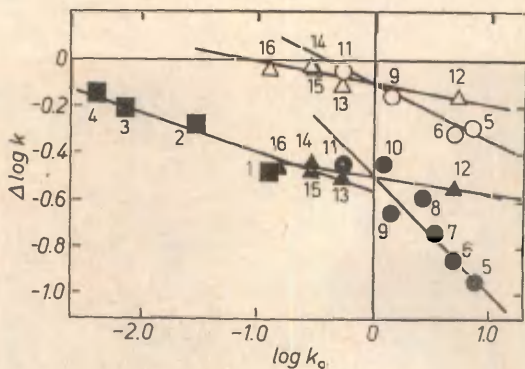


Рис. 3. Зависимость $\Delta \lg k$ от $\lg k_0$ при $\bar{\nu} = 2,3$.

□ $-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{X} + \text{NaOH}$, 75°C ; 1.4- NO_2 ,
2.3- Cl , 3.н, 4.3- NH_2

○ $-\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{X} + \text{NaOH}$, 50°C ; 5.4- NO_2 ,
6.2- NO_2 , 7.3- Cl , 8.2- F , 9.н, 10.3- NH_2 ,
11.2- CH_3

Δ $-\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaOH}$, 50°C , 12. CH_2Cl , 13. $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$
13. $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$, 14. $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$, 15. CH_3 , 16. C_2H_5 .

Светлые точки - с добавкой NaCl

Наполненные точки - с добавкой NaClO_4

4

получается следующее соотношение:

$$\Delta \lg k^{\text{NaClO}_4} = -0,49(\pm 0,02) - 0,08(\pm 0,04) \lg k_0$$

$$r = 0,891; \quad s = 0,04$$

Для алкилбензоатов в присутствии добавок NaCl (все заместители учтены) получается:

$$\Delta \lg k^{\text{NaCl}} = -0,10(\pm 0,02) - 0,09(\pm 0,03) \lg k_0$$

$$r = 0,862; \quad s = 0,04$$

Таблица 3

Величины $\lg k_o$, $\lg k_c$ и $\Delta \lg k = \lg k_c - \lg k_o$ для щелочного гидролиза алкилбензоатов C_6H_5COOX при $50^\circ C$ в присутствии добавок $NaClO_4$ и $NaCl$ ($\sqrt{L} = 2,3$)

Заместитель X	$\lg k_o$	Добавки $NaClO_4$		Добавки $NaCl$	
		$\Delta \lg k$	$\lg k_c$	$\Delta \lg k$	$\lg k_c$
$-CH_2Cl$	0,702 0,71*	-0,54	0,176	-0,16	0,538
$-CH_2CH_2Cl$	-0,265 -0,37*	-0,50 -0,40**	-0,767	-0,11 -0,005**	-0,375
$-CH_2CH_2OCH_3$	-0,535 -0,60*	-0,43 -0,36**	-0,963	-0,03 0,03**	-0,569
$-CH_3$	-0,554 -0,54*	-0,44 -0,45**	-0,991	-0,01 -0,02**	-0,562
$-CH_2CH_3$	-0,842 -0,86*	-0,45 -0,46	-1,29	-0,05 -0,04**	-0,897

* Приведены в работе⁴

**

Вычислено исходя из $\lg k_o$, приведенного в работе⁴

Для электроотрицательных заместителей последнее уравнение принимает вид:

$$\Delta \lg k^{\text{NaCl}} = -0,10(+0,02) - 0,09(+0,04) \lg k_0$$

$$r = 0,902; \quad s = 0,04$$

Из уравнения (2) следует, что величины a и b можно также найти исходя из линейной зависимости между $\lg k_c$ и $\lg k_0$:

$$\lg k_c = (a+1) \lg k_0 + b \quad (3)$$

Величины a и b , для трех изученных нами реакционных серий в присутствии добавок NaClO_4 и NaCl ($\sqrt{\mu} = 2,3$), вычисленные согласно уравнениям (2) и (3), приведены в таблице 4. Видно, что величины a и b , вычисленные согласно двум разным способам, практически совпадают. Также видно, что величину b можно считать, в случае изученных нами реакционных серий, постоянной в присутствии как добавок NaClO_4 так и NaCl ($\sqrt{\mu} = 2,3$). Величина b , по-видимому, в незначительной мере зависит от температуры, поскольку значение, найденное для гидролиза фенилтозилатов при 75°C , несколько отличается от величин, вычисленных для гидролиза бензоатов при 50°C .

Зависимость $\lg k_c$ от $\lg k_0$ для трех реакционных серий (щелочной гидролиз фенилбензоатов, алкилбензоатов при 50°C и щелочной гидролиз фенилбензоатов при 75°C), приведенная на рисунке 4, иллюстрирует постоянство параметра b для рассмотренных реакционных серий. На этом рисунке прямые для различных реакционных серий пересекаются в одной и той же точке, где $\lg k_0 = 0$ и $\lg k_c = b$. В случае добавок NaClO_4 ($\sqrt{\mu} = 2,3$) прямые пересекаются в точке, где $\lg k_0 = 0$ и $\lg k_c = b = -0,50$, а в случае добавок NaCl ($\sqrt{\mu} = 2,3$) координатами такой точки являются $\lg k_0 = 0$, $\lg k_c = -0,10$.

Таким образом, в случае рассмотренных реакционных серий параметр b можно считать постоянной величиной, не зависящей от реакционной серии и характеризующей какое-то постоянное свойство раствора с данной концентрацией добавляемого конкретного электролита или какое-то постоянное влияние такого раствора на изучаемый процесс.

Если для какого-то раствора соли известно значение b и

Величины а и б изученных реакционных серий в случае добавок NaClO_4 и NaCl ($\sqrt{\mu} = 2,3$) и величин β для этих реакционных серий без добавок нейтральной соли

Реакционная серия	β (H_2O)	Добавки NaClO_4		Добавки NaCl	
		а	б	а	б
1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOOC}_6\text{H}_4\text{-X+NaOH}$, 50°C , H_2O ¹³	0,956 ³	-0,46±0,11(2) -0,57±0,17(3) -0,46±0,10(3)	-0,49±0,06(2) -0,44±0,09(3) -0,49±0,05(3)	-0,22±0,05(2) -0,30±0,06(3)	-0,11±0,03(2) -0,06±0,04(3)
2. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X+}$ NaOH , 75°C , H_2O ¹⁴	1,50 ⁵	-0,21±0,04(2) -0,21±0,04(3)	-0,63±0,08(2) -0,63±0,07(3)		
3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO-X+NaOH}$, 50°C , H_2O	2,08 ¹⁵	-0,07±0,02(2) -0,08±0,04(2) -0,06±0,02(3) -0,065±0,04(3)	-0,49±0,01(2) -0,49±0,02(2) -0,49±0,02(3) -0,49±0,02(3)	-0,09±0,03(2) -0,09±0,02(2) -0,09±0,03(3) -0,09±0,03(3)	-0,10±0,02(2) -0,10±0,02(2) -0,10±0,02(3) -0,10±0,02(3)

* В скобках указано уравнение, согласно которому были вычислены величины а и б

** Учтены только электроотрицательные заместители.

*** Учтены также орто-заместители.

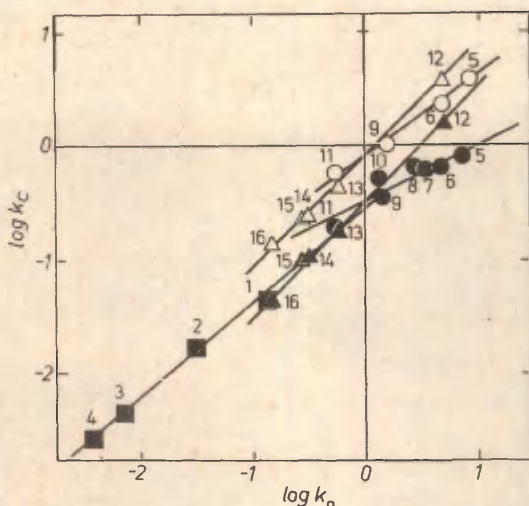


Рис. 4. Зависимость $\lg k_c$ от $\lg k_o$ при $\sqrt{\mu} = 2,3$.
Нумерация и обозначения точек соответствуют рис. 3.

$\Delta \lg k$ для одного производного с незаряженным заместителем в какой-то реакционной серии, то уравнение (2) позволяет вычислить как величину солевого эффекта для любого другого производного с незаряженным заместителем так и величину специфического солевого эффекта в случае заряженных заместителей этой же реакционной серии.

Уравнение (2) можно записать следующим образом:

$$\Delta \lg k_{js}^x = a_{js}(\lg k_{jo}^0 + \rho_{jo} \delta^x) + b_s$$

или

$$\Delta \lg k_{js}^x = a_{js} \rho_{jo} \delta^x + a_{js} \lg k_{jo}^0 + b_s \quad (3)$$

Индексы x, j и s обозначают заместитель, реакционную серию

и раствор с постоянной концентрацией соли, соответственно. В уравнении (3) k_{jo} обозначает константу скорости незамещенного производного при $c_{\text{соль}} = 0$, ρ_{jo} — константа чувствительности к влиянию заместителей при $c_{\text{соль}} = 0$. В случае одной и той же реакционной серии сумма $a_{js} \lg k_{jo}^0 + b_s$ является постоянной величиной.

С другой стороны мы имеем

$$\Delta \lg k_{js}^x = \lg k_{js}^x - \lg k_{jo}^x = (\rho_{js} - \rho_{jo}) \delta^x + (\lg k_{js}^0 - \lg k_{jo}^0) \quad (4)$$

ρ_{js} обозначает константу чувствительности к влиянию заместителей в случае добавок нейтральной соли.

Из уравнений (3) и (4) следует, что

$$a_{js} \rho_{jo} = \rho_{js} - \rho_{jo} \quad (5)$$

Соотношение (5) характеризует взаимосвязь между величинами a_{js} , ρ_{jo} и ρ_{js} .

В таблице 4 видно, что чувствительность к влиянию добавок нейтрального электролита a_{js} увеличивается с уменьшением величины ρ_{jo} . Мы проверили, не имеет ли место об-

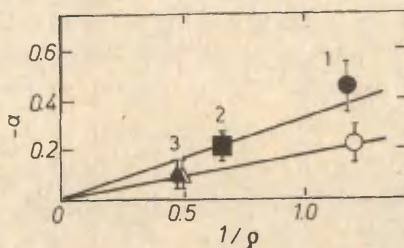


Рис. 5. Зависимость a от $\frac{1}{\rho}$ ($\sqrt{\mu} = 2,3$)

1. $C_6H_5CO_2OC_6H_4X + NaOH, 50^\circ C$

2. $CH_3C_6H_4SO_2OC_6H_4X + NaOH, 75^\circ C$

3. $C_6H_5COOH + NaOH, 50^\circ C$

● — добавки $NaClO_4$

○ — добавки $NaCl$

ратная пропорциональность между величинами a и ρ_{j0} . На рисунке 5 приведены зависимости a от $1/\rho$ для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов, фенилтозилатов и алкилбензоатов в присутствии добавок NaClO_4 и NaCl при $\sqrt{\mu}=2,3$. Как в случае добавок NaClO_4 так и NaCl , между величинами a и $1/\rho$ имеет место прямолинейная зависимость. Для добавок NaClO_4 ($\sqrt{\mu}=2,3$) мы имеем:

$$a = -0,55(\pm 0,06) \frac{1}{\rho} + 0,17(\pm 0,05) \\ r = 0,995; \quad s = 0,03$$

Отрезок ординаты этой зависимости практически равен нулю. Следовательно, в случае добавок NaClO_4 ($\sqrt{\mu}=2,3$) (и NaCl) для всех рассмотренных реакционных серий величину $a_{js} \rho_{j0}$ можно считать постоянной, независимой от реакционной серии и абсолютного значения величины ρ_{j0} , характеризующей только данный конкретный раствор соли или какое-то постоянное влияние такого раствора на изучаемый процесс:

$$a_{js} \rho_{j0} = \rho_{js} - \rho_{j0} = -0,55(\pm 0,06)$$

Это означает, что при переходе от чистой воды к данному конкретному раствору соли, чувствительность к влиянию заместителей в случае различных реакционных серий изменялась на одну и ту же величину. Величина $a_{js} \rho_{j0}$ также характеризует чувствительность величин солевых эффектов $\Delta \lg k_{js}$ к влиянию заместителей (см. ур.(3)). Если $a_{js} \rho_{j0} = \text{const.}$, то это значит, что при данной концентрации соли чувствительность величин солевых эффектов к влиянию заместителей является постоянной, не зависящей от реакционной серии. Разность солевых эффектов для двух реакционных серий не зависит от заместителя и характеризуется величиной:

$$\Delta \Delta \lg k_{1,2,s}^x = \Delta \lg k_{1s}^x - \Delta \lg k_{2s}^x = a_{1s} \lg k_{10}^0 - a_{2s} \lg k_{20}^0 = \text{const.} \\ \text{если } b_s = \text{const.}$$

Индексы 1 и 2 обозначают две разные реакционные серии.

В зависимостях величин солевых эффектов от констант δ^0 заместителей точки для разных реакционных серий группируются около разных параллельных друг другу прямых, отстоящих

друг от друга на величину

$$a_1 \lg k_{10}^{\circ} - a_2 \lg k_{20}^{\circ} = \text{const.}$$

если $b_s = \text{const.}$

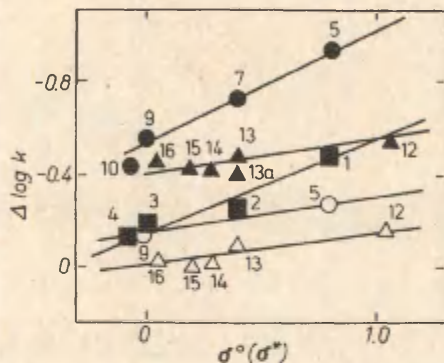


Рис. 6. Зависимость $\Delta \lg k$ от $\sigma^{\circ}(\sigma^*)$

Нумерация и обозначение точек соответствует рис. 4.

Точка 13 а: $\Delta \lg k$ вычислено исходя из $\lg k_0$ приведенного в работе⁴.

На рисунке 6 приведена зависимость $\Delta \lg k$ от $\sigma^{\circ}(\sigma^*)$ для щелочного гидролиза фенилбензоатов, фенилтозилатов и алкилбензоатов в присутствии добавок NaClO_4 ($\sqrt{\mu} = 2,3$) и для щелочного гидролиза фенилбензоатов и алкилбензоатов в присутствии добавок NaCl ($\sqrt{\mu} = 2,3$). Видно, что в случае добавок NaClO_4 точки для фенилбензоатов и фенилтозилатов группируются около двух параллельных прямых. В случае добавок NaCl аналогичное положение на-

блюдается для точек соответствующих фенилбензоатов и алкилбензоатов. Только наклон зависимости $\Delta \lg k$ от σ^* для алкилбензоатов в присутствии добавок NaClO_4 отличается от такового для фенилбензоатов и фенилтозилатов.

Пока отсутствует достаточное количество данных о величинах солевых эффектов производных с незаряженными заместителями для других реакционных серий, относящихся к большим концентрациям NaClO_4 и NaCl (например, при $\sqrt{\mu} = 2,3$). Это не позволяет проверить, насколько универсальны найденные нами значения постоянных b_s и $a_{js}^{\rho_{js}}$, и применимы ли они в случае других реакционных серий.

Литература

1. В.М. Маремяэ, Т.О. Пюсса, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., I (27) 127(1971).
2. В.М. Маремяэ, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 2 (28), 591(1971).
3. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяэ), В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 697(1972).
4. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяэ), В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 871(1972).
5. В.М. Нуммерт (Маремяэ), М.К. Уудам, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 863(1973).
6. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., II, 579(1975).
7. В.М. Нуммерт, М.К. Уудам, Реакц. способн. орг. соедин., II, 599(1975).
8. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., II, 609(1975).
9. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., II, 911(1975).
10. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., 13, 105(1976).
11. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., 13, 547 (1976)

12. В.А. Пальм, Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт, М.М. Карельсон,
И.А. Коппель, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 223(1973)
13. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, Реакц. способн. орг. соедин.,
14, 273(1977)
14. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, И.Г. Алакиви, Реакц.
способн. орг. соедин., 15, (1978).
15. В.А. Пальм, Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт, Реакц. способн.
орг. соедин., 1, 243(1973)

ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО
ЭФФЕКТА ОТ СТРУКТУРЫ СИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ
И АДДИТИВНОСТЬ ИЗУЧАЕМОГО ЭФФЕКТА

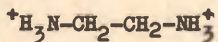
Ю.Л. Халдна , Л.Р. Орaste

Тартуский государственный университет
Кафедра аналитической химии, Тарту, Эст. ССР

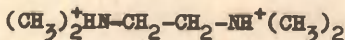
Поступило 3 июня 1978 г.

Измерены зависимости дифференциально-кондуктометрического эффекта ($y = \Delta\kappa/c$) $^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$ и $(CH_3)_2NHCH_2CH_2NH^+(CH_3)_2$ от концентрации водных растворов хлорной кислоты. Показано, что величина $y = \Delta\kappa/c$ для указанных ионов аддитивна: она представляет собой двукратное значение $y = \Delta\kappa/c$ для ионов $^+H_3NCH_3$ и $^+HN(CH_3)_3$ соответственно. Из этого следует аддитивность вкладов структурных элементов в мольный объем слоя переструктурированной воды вокруг исследованных ионов.

В предыдущем сообщении^I приведены зависимости дифференциально-кондуктометрического эффекта ($y = \Delta\kappa/c$) метилзамещенных аммониевых ионов от концентраций водных растворов хлорной кислоты. В настоящей работе измерена аналогичная зависимость для ионов

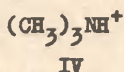


I



II

В некотором приближении ионы I и II могут быть рассмотрены как составленные из двух соответствующих метиламмониевых ионов



Дифференциально-кондуктометрический эффект для одноосновных оснований (y_I) и для двухосновных оснований (y_2) дается уравнениями ^{2,3}

$$10^3 y_1 = \kappa V_{\text{в}}(1) + \lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{BH}^+} \quad (1)$$

и

$$10^3 y_2 = \kappa V_{\text{в}}(2) + 2\lambda_{\text{H}^+} - 2\lambda_{\text{BH}^+} \quad (2)$$

соответственно. В уравнениях 1 и 2 κ — удельная электропроводность раствора электролита, $V_{\text{в}}(1)$ и $V_{\text{в}}(2)$ — молярные объемы слоя переструктурированной воды вокруг одноосновных и двухосновных оснований соответственно, λ_{H^+} и λ_{BH^+} — эквивалентные электропроводности ионов H^+ и BH^+ соответственно.

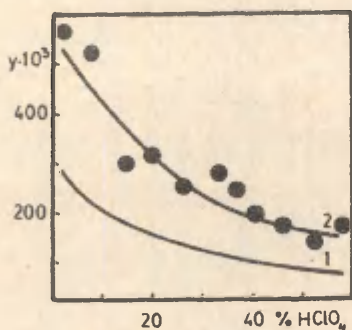


Рис. 1. Дифференциально-кондуктометрический эффект одноосновных (y_I) и двухосновных (y_2) оснований от концентрации водных растворов HClO_4 :

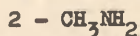
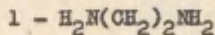


Таблица 1.

Дифференциально-кондуктометрический эффект $y = \Delta \kappa / c$ при добавлении двухкислотных оснований к водным растворам хлорной кислоты

% HClO_4 по массе	$y \cdot 10^3$	% HClO_4 по массе	$y \cdot 10^3$
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$		$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
1,1	572	2,0	611
7,6	524	7,7	570
14,5	300	14,9	503
19,6	319	19,4	436
26,1	258	26,1	425
33,3	286	32,6	384
40,4	205	37,8	350
46,0	176	50,6	294
51,9	142	58,2	264
58,2	177		

Таблица 2.

Отношение величин $y_I(I)$ и $y_2(2)$ для ионов I, III и II, IV.

% HClO_4 по массе	$\frac{y_2 \text{ для I}}{y_I \text{ для III}}$	$\frac{y_2 \text{ для II}}{y_I \text{ для IV}}$
10	2,0	2,2
20	2,0	2,3
30	2,0	2,3
40	2,0	2,2
50	2,0	1,9

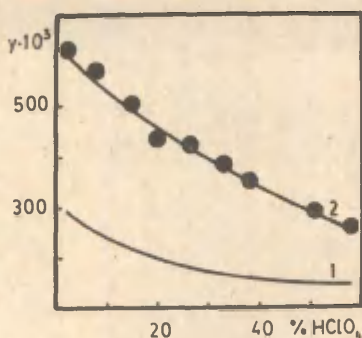


Рис. 2. Дифференциально-кондуктометрический эффект одноосновных (γ_1) и двухосновных (γ_2) оснований от концентрации водных растворов HClO_4 :

1 - $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

2 - $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

Из данных, приведенных в табл. 2 видно, что для сопоставимых ионов (I и III, II и IV) с точностью эксперимента

$$\gamma_2 = 2\gamma_1 \quad (3)$$

при одной и той же концентрации хлорной кислоты. Для указанных растворов из уравнений 1 и 2 следует, что

$$2\kappa V_{\text{с}}(1) - 2 \cdot 10^3 \gamma_1 = \kappa V_{\text{с}}(2) - 10^3 \gamma_2 \quad (4)$$

Подставляя уравнение 3 в 4, получим

$$V_{\text{с}}(2) = 2V_{\text{с}}(1) \quad (5)$$

где $V_{\text{с}}(2)$ и $V_{\text{с}}(1)$ относятся к ионам I и III (II и IV) соответственно. Этот результат (5) говорит о том, что значение $V_{\text{с}}$ для I(II) вдвое больше, чем для III(IV). Такая аддитивность вкладов элементов структуры изучаемых ионов в значение мольного объема слоя переструктурированной воды ($V_{\text{с}}$) вполне закономерна, так как практически I(II) состоит из двух III(IV).

Экспериментальная часть

Использовались следующие реактивы:

Этилендиамин водный "ч" был очищен перегонкой. Собиралась фракция, содержащая 4,32 % этилендиамина (по массе, $d_4^{25} = 0,997 \text{ г см}^{-3}$).

Н,Н,Н',Н' - Тетраметилэтилендиамин "ч" был очищен вакуумной перегонкой при давлении 36 мм рт. ст. . Использовалась фракция с т.кип. 41,0-42,5 °С ($d_4^{25} = 0,771 \text{ г см}^{-3}$).

Концентрация хлорной кислоты определялась методом весового титрования по буре. Концентрации растворов двухкислотных оснований устанавливались потенциометрически по хлорной кислоте.

Аппаратура и методика для дифференциально-кондуктометрических измерений описаны в работах.³⁻⁵

Литература

1. Ю.Л. Халдна, Я.Ю. Вене, Л.Р. Орасте, Реакционная способн. орг. соед.,
2. Ю.Л. Халдна, Л.Р. Орасте, Реакц. способн. орг. соед., 14, 3 (51), 357 (1977).
3. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Ж. физ. химии, 41, 2787 (1967).
4. Ю.Л. Халдна, В.А. Пальм, ДАН СССР, 135, 667 (1960).
5. Ю.Л. Халдна, Л.Р. Орасте, П.Н. Грихин, Реакц. способн. орг. соед., 14, 348 (1977).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИЕНОФИЛАМИ.

- Х. Количественная оценка вклада метильной группы N-(п-арил)имидов цис,цис-3-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты в кинетику реакции с гексахлорциклопентадиеном: изопараметрическая зависимость.

М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, А.А.Алескеров,
С.Н.Сулейманов.

Сумгаитский филиал института Нефтехимических процессов
АН Азербайджанской ССР, г. Сумгаит

Поступило 5 мая 1978 г.

Полярнографически изучена кинетика реакции диеновой конденсации N-(п-арил)имидов цис,цис-3-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты с гексахлорциклопентадиеном (ГХЦПД) в нитробензоле при температурах 100-150°. Рассчитаны кинетические и термодинамические параметры изученных реакций. Показано вклад экваториальной метильной группы N-(п-арил)имидов цис,цис-3-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты в кинетику реакции. Установлена превосходная корреляция величин $\lg k$ от Σ -констант заместителей Гаммета. При помощи различных корреляционных уравнений выявлено, что в изученной реакционной серии соблюдается изокинетическая зависимость. Проведен расчет изокинетической температуры и изопараметрических точек. Высказано предположение, что реакция сопровождается образованием молекулярных донорно-акцепторных комплексов в переходном состоянии.

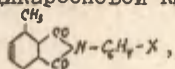
В предыдущих сообщениях^{1,2} было показано, что скорость реакции диеновой конденсации N-(п-арил)имидов цис-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (цис-4-ЦГДК) с гексахлорциклопентадиеном (ГХЦПД) зависит от температуры и природы заместителей на бензольном кольце. Представляло инте-

рес проследить эту зависимость в ряду N-(п-арил)имидов цис, цис- и транс, цис-3-метил-4-ЦГДК для выяснения:

а) электронодонорной роли экваториальной метильной группы в положении 3 циклогексенового кольца в корреляционной зависимости логарифмов констант скоростей от индукционных констант заместителей в фенильном радикале, исследуемой реакционной серии;

б) выполняемости указанной корреляционной зависимости для транс, цис-N-(п-арил)имидов 3-Ме-4-ЦГДК, которые как известно³ вступают в эту реакцию с ГХЦД в своей анти-ванна конформационной форме и в этом случае, благодаря стерической роли метильной группы в ориентированном комплексе передача электронного эффекта от заместителей в фенильном кольце к реакционному центру будет осуществляться только через остов молекулы.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования кинетики реакции ГХЦД с N(п-арил) имидами цис, цис-3-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (цис, цис-3-Ме-ЦГДК):



где X: OH(I), OCH₃(II), CH₃(III), H(IV), Br (V), IO₂(VI).

Для выявления электронного вклада метильной группы в реакционной способности этих имидов сопоставляется их константы скорости с таковыми для аналогичных имидов цис-4-ЦГДК^{1,2}. Проверяется выполнимость изокINETической зависимости для данной реакционной серии.

Синтезы и свойства соединений (I-VI) описаны в⁴. Кинетические измерения, обработка экспериментальных данных производились как указано в^{1,2}.

Данные таблицы I свидетельствуют о том, что на скорость реакций конденсации ГХЦД с имидами (I-VI) в нитробензоле влияет температура и природа заместителей в диенофилах. При этом влияние температуры на скорость реакции превалирует над индукционным влиянием заместителей в 5-6 раз. Так, скорость реакций при увеличении температуры от 100 до 150 (выше этой температуры диенофилы частично изомеризуются в транс,

чис-форму⁵) увеличивается в 15-25 раз, тогда как реакционная способность исследуемых диенофилов в данной реакции, в зависимости от электронного характера заместителя в ароматическом кольце изменяется в 3-5 раза.

Таблица 1.

Константы скорости * реакции ГХПД с N(п-орил)имидами
чис.чис-3-метил-4-циклогексен-1.2-дикарбоновой кислоты
(I-YI).

№ сое- дин.	X	$k_2 \cdot 10^5$, моль ⁻¹ . сек ⁻¹ , при температурах, °C					
		100	110	120	130	140	150
I	ОН	8,45	13,90	25,00	40,95	76,80	146,51
II	CH ₃ O	6,92	11,10	19,90	36,38	66,70	121,79
III	CH ₃	5,15	9,31	16,32	32,47	57,56	103,99
IV	H	3,53	6,85	13,56	24,61	44,26	82,75
V	Br	2,30	4,51	9,13	16,88	34,30	55,09
VI	NO ₂	1,96	3,79	6,34	11,51	20,05	40,43

* Погрешность в константах скорости не превышает 3-5%.

Во всем изученном интервале температур изменение скорости реакции диеновой конденсации ГХПД с имидами (I-VI) подчиняется уравнению Аррениуса (рис.1, табл.2)

Таблица 2.

Результаты корреляционного анализа данных по уравнению Аррениуса $\lg k = \lg A + B/T$ ($t=100-150$, $n=5$, $\alpha=0,95$).

№ сое- дин.	X	$\lg A$	$-B \cdot 10^{-3}$	r	S	$S_{\lg A}$	$S_{-B \cdot 10^{-3}}$	Eв, ккал.моль ⁻¹
I	ОН	5,22	3,85	0,996	0,046	0,440	17	17,62
II	OCH ₃	5,36	3,94	0,996	0,044	0,420	16	18,02
III	CH ₃	5,70	4,11	0,995	0,037	0,350	14	18,79
IV	H	5,98	4,27	0,999	0,026	0,240	10	19,52
V	Br	6,12	4,39	0,998	0,026	0,340	13	20,06
VI	NO ₂	5,06	4,02	0,997	0,038	0,360	14	18,39

На основании полученных данных в соответствии с работой^{1,2} определены энтальпия ($\Delta H^\ddagger$), энтропия ($\Delta S^\ddagger$) и свободная энергия активации ($\Delta F^\ddagger$) исследуемых реакций (табл.3).

Таблица 3.

Термодинамические параметры активации реакций диеновой-конденсации ГХПД с имидами (I-VI) в среде нитробензола
($t = 100-150^\circ$, $p=6$, $\alpha = 0,95$)

№ соед.	X	$\Delta H^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	$-\Delta S^\ddagger$, э.е.	γ	S	$\Delta F^\ddagger(398^\circ)$, ккал·моль ⁻¹
I	OH	16,90±0,58	37,08±1,46	0,998	0,155	31,65
II	OCH ₃	17,29±0,68	36,45±1,71	0,997	0,182	31,80
III	CH ₃	18,05±0,54	34,92±1,35	0,998	0,143	31,92
IV	H	18,82±0,21	33,53±0,54	0,999	0,057	32,16
V	Br	19,39±0,42	32,85±1,08	0,999	0,114	32,46
VI	NO ₂	17,64±0,60	37,88±1,52	0,998	0,161	32,72

Сильно отрицательные значения энтропии активации указывают на высокоупорядоченность переходного состояния, которое характерно для реакций, проходящих через циклические активационные комплексы и требующие строгой ориентации реагентов на стадии, определяющей скорость реакции, а также на малое отличие в строении между переходным состоянием и аддуктами. Это находится в соответствии с нашими ранними наблюдениями о стереохимической однотипности обеих реакционных серий⁶, т.е. экваториально расположенный метильный радикал не оказывает пространственного препятствия для ориентации диена и диенофила в промежуточном комплексе. Его наличие, повышая уровень высшей занятой орбитали (ВЗО) диенофила, увеличивает степень взаимодействия орбиталей и тем самым повышает реакционную способность диенофила⁷.

Результаты оценки вклада метильной группы в скорость реакции, полученные из соотношения констант скоростей N-(п-арил)имидов цис,цис-3-метил-4-ЦГДК и -4-ЦГДК (k_{CH_3}/k_H)

при различных температурах, а также соответствующие разности активационных параметров суммированы в таблице 4.

Таблица 4.

Вклад метильной группы в скорость реакции диеновой конденсации N(п-арил)имидов чис.чис-3-метил-4-ГХПД (I-VI) с ГХПД в нитробензоле.

№ сое- дин.	X	k_{CH_3}/k_H				$-\Delta\Delta H^\ddagger$	$-\Delta\Delta S^\ddagger$	$-\Delta\Delta \mathcal{F}^\ddagger$
		I20	I30	I40	I50	ккал·моль ⁻¹	э.е.	ккал·моль ⁻¹
I	ОН	1,69	1,87	2,21	2,12	0,80	0,61	I, II
II	CH ₃ O	1,62	1,78	2,07	1,88	1,31	2,00	I, O3
III	CH ₃	1,70	2,46	2,17	1,86	1,68	2,69	I, I2
IV	H	2,05	2,38	2,11	2,01	0,98	0,91	I, I2
V	Br	1,83	1,92	2,17	1,77	0,45	0,19	I, O2
VI	NO ₂	1,64	1,55	1,43	1,60	2,13	4,29	0,92

Как видно из данных табл.4 для диенофилов с электроно-донорными заместителями в ароматическом кольце (ОН, CH₃O, CH₃) с повышением температуры от I20 до I40°, k_{CH_3}/k_H возрастает, т.е. наличие метильной группы делает реакцию более чувствительной к повышению температуры. Хотя k_{CH_3}/k_H всегда больше I,5, абсолютное значение его при I50°С убывает (при переходе от ОН к NO₂) с увеличением электроноотрицательности диенофила.

Из разности величин термодинамических параметров активации видно, что вклад электронного эффекта экваториальной метильной группы в скорости реакции не настолько велик, чтобы изменить общую закономерность реакционной способности, указанной в I: ОН > CH₃O > CH₃ > H > Br > NO₂.

При всех температурах логарифмы констант скоростей реакции ГХПД с имидами (I-V) превосходно коррелируются с σ -константами заместителей⁸ (рис.2, табл.5), а точка для имида (VI) отклоняется от прямых. Поэтому при вычислении параметров корреляции величины констант скорости, относящиеся к этому

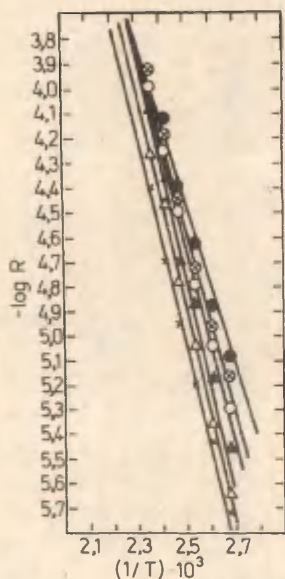


Рис.1. Зависимость логарифмов констант скорости от обратной температуры.

X: ● —OH, ⊗ —CH₃O, △ —CH₃,
○ —H, ▲ —В, х —HIO₂.

соединению, не учитываются.

Как видно из таблицы 5, константа реакции для этой реакционной серии также имеет отрицательные значения, характерные для реакций диенового синтеза⁹.

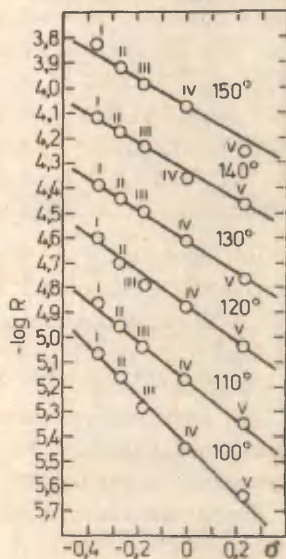


Рис.2. Зависимость логарифмов констант скоростей соединений (I-VI) в реакции с ГХЦД от σ — констант заместителей.

Таблица 5.

Параметры корреляции зависимости $\lg k$ соединений
(I-Y) от δ -констант Гаммета.

$t, ^\circ\text{C}$	ρ	$\lg k_0$	r	s
100	-0,968+0,044	-5,4313+0,0050	0,997	0,021
110	-0,803+0,017	-5,1630+0,0019	0,999	0,008
120	-0,707+0,049	-4,8792+0,0055	0,993	0,023
130	-0,657+0,039	-4,6133+0,0044	0,995	0,018
140	-0,600+0,017	-4,3372+0,0019	0,998	0,008
150	-0,701+0,017	-4,0935+0,0019	0,999	0,008

Для проверки возможности существования изокинетического соотношения в изучаемой реакции нами проведена обработка результатов эксперимента в соответствии с работой² в координатах $\lg k - \frac{1}{T}$ (рис.1), $\rho - \frac{1}{T}$, $\Delta H^* - \Delta S^*$, $E_a - \lg A$, $\Delta H^* - \Delta F^*$, $\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1}$ (рис.3а-д) ¹⁰⁻¹².

Эти зависимости линейны с удовлетворительными коэффициентами корреляции, что указывает на существование изокинетического соотношения.

Корреляционные параметры уравнений $y=ax+b$ зависимостей кинетических и активационных параметров реакций диеновой конденсации соединений (I-Y) с ГХЩД и величины изокинетической температуры приведены в таблице 6.

Средняя величина изокинетической температуры для имидов (I-Y), найденная различными методами, равна $(530 \pm 30^\circ)$. Изокинетическая температура вычислена также из изопараметрической зависимости, характеризующей взаимное возмущение различных по природе влияющих факторов (температуры, заместителей, среды и т.д.) ¹³⁻²¹.

Рассматривая, в качестве коррелируемой характеристики, свободную энергию активации, полученные в настоящей работе результаты были обработаны в соответствии с выражением

$$\Delta F^* = \Delta F_0^* + a_1 \delta + a_2 T + a_3 \alpha_1 + a_4 \delta T \quad (I)$$

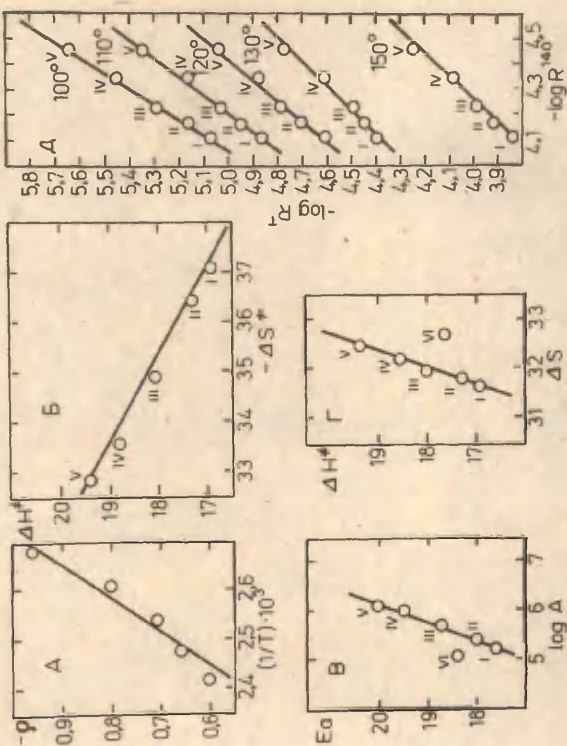


Рис. 3 (а-д). Зависимость реакционной константы от температур (а), энthalпии активации (б), энергии активации (в), энтропии активации от предэкспоненциального множителя (в), энthalпии активации от свободной энергии активации (г), логарифмов констант скорости (д) при двух температурах (д) реакции динитробензола с имидами (1-7).

Таблица 6.

Корреляционные параметры уравнений $y=ax+b$ (I-7)
зависимостей кинетических и активационных параметров
реакции диеновой конденсации соединений (I-V) с IXIII
и изокинетическая температура.

№ ур.	x	y	T, °C	a	b	r	s	β, K°
Ia			100	$1,6134 \pm 0,058$	$1,5664 \pm 0,0045$	0,999	0,016	501
Iб	$\lg k^m$	$\lg k^r$	110	$1,2800 \pm 0,224$	$0,3926 \pm 0,0174$	0,957	0,062	595
Iв			120	$1,174 \pm 0,091$	$0,2130 \pm 0,007$	0,990	0,025	584
Iг			130	$1,089 \pm 0,087$	$0,5756 \pm 0,0323$	0,991	0,024	578
2	ΔH^*	$\lg k^r$	140	$-0,1347 \pm 0,0092$	$-2,2606 \pm 0,039$	0,992	0,019	480
3	E_a	$\lg k^r$	140	$-0,1371 \pm 0,0117$	$-1,6920 \pm 0,046$	0,989	0,023	479
4	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	ρ	100- 140	$-1,3640 \pm 0,1831$	$2,7257 \pm 0,0072$	0,974	0,038	500
5	ΔS^*	ΔH^*	100- 150	$567 \pm 2,25$	$37910 \pm 29,8$	0,997	0,082	567
6	ΔF^*	ΔH^*	100- 150	$3,2095 \pm 0,3181$	$-84,6224 \pm 0,1283$	0,985	0,202	578
7	$\lg A$	E_a	100- 150	$2,625 \pm 0,0557$	$3,9025 \pm 0,1678$	0,999	0,043	573

Примечание. Число точек, исследованных при обработке данных методом наименьших квадратов, везде равно 5.

Используя значения ΔH^* и ΔS^* реакций, можно рассчитать изопараметрические значения температуры (изокинетическая температура) и константы заместителей. Уравнение (I) в случае данной реакционной серии имеет вид:

$$\Delta F^* = (18578 \pm 554) + (4336 \pm 490)\rho + (34,11 \pm 1,34)T - (7,49 \pm 1,19)\rho T. \quad (2)$$

Исходя из уравнения (2), были рассчитаны значения константы взаимодействия α , изопараметрические точки по температуре и константе заместителя, которые приведены в таблице 7.

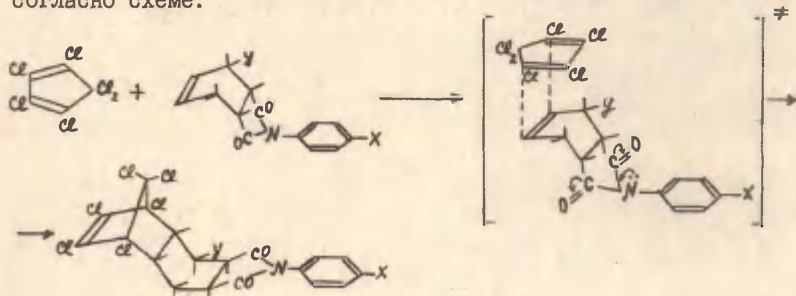
Таблица 7.

Изопараметрические постоянные для реакционной серии
ГХЩД с имидами (I-V) в нитробензоле.

$\beta = \bar{T}, K^\circ$	$\hat{z}_1$	$\hat{z}_2$	$\alpha \cdot 10^6$
578,9	-4,55	4,28	5,07

Как видно из этой таблицы, значение изокинетической температуры ($\beta = 578^\circ K$) совпадает с найденной различными методами, приведенными в табл. 6. Экспериментальное достижение же найденных изопараметрических точек по константе заместителя ($\hat{z}_1 = -4,55$, $\hat{z}_2 = 4,28$), представляется лежащим вне пределов реальных возможностей в ряду рассматриваемой реакционной серии (экспериментальный интервал варьирования заместителей $-0,357 + + 0,232$).

Тот факт, что значения изокинетической температуры для обеих реакционных серий являются примерно одинаковыми в пределах погрешностей, говорит о единстве механизма этих реакций. Рассмотрение зависимостей $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$ от природы заместителя в имидах (I-V) в обеих реакционных сериях² показывает, что уменьшение электронодонорности и увеличение электроноакцепторности их приводит к увеличению энтальпии и энтропии активации. Это, вероятно, объясняется тем, что электронодонорные заместители в диенофиле усиливают разделение зарядов в переходном состоянии²²⁻²⁴, усиливая при этом "перенос заряда" в образующемся промежуточно донорно-акцепторном комплексе диен-диенофил (А) согласно схеме:



где $Y=X, CH_3$.

Небольшие отрицательные значения реакционной константы (табл.5) указывают на незначительное разделение зарядов в переходном состоянии, что также согласуется с предположением о протекании указанных реакций по молекулярному механизму с участием донорно-акцепторных комплексов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, Р.С.Салахова, А.А.Алескеров, С.Н.Сүлейманов, Реакц.способ.орг.соед., 14, 307 (1977).
2. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, Р.С.Салахова, А.А.Алескеров, С.Н.Сүлейманов, Реакц.способ.орг.соед., 14, 313 (1977).
3. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, М.М.Гусейнов, С.Н.Сүлейманов, ЖОРХ, 13, 561 (1977).
4. М.С.Салахов, А.К.Караева, В.А.Нагиев, Азерб.хим.ж., 6, 85 (1976)
5. М.Салахов, А.И.Исрафилов, Т.О.Шамилова, М.М.Гусейнов, сб. "Вопросы стереохимии", Киев, вып.3, 57 (1973).
6. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сүлейманов, А.А.Алескеров, сб. "Вопросы стереохимии", Киев (1978) (в печати).
7. K. Fukui, Theory of Orientation and Stereoselection, N.-Y., 1975
8. В. Пальм, "Успехи химии", 30, 1069 (1961).
9. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд. Ростовского госуниверситета, 1966.
10. J. Leffler, J. Org. Chem., 20, 1202 (1955).
11. O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 1094 (1964).
12. В.А.Пальм, Р.В.Визгер, ДАН СССР, 142, 1094 (1962).
13. В.А.Пальм, "Основы количественной теории органических реакций", Химия, Л., 1977.
14. В.А.Пальм, Б.И.Истомин, Реакц.способ.орг.соед., 6, 427 (1969).
15. Б.И.Истомин, С.А.Пивоваров, В.Ф.Селиванов, Б.В.Гидаспов, С.Н.Истомин, Реакц.способ.орг.соед., 12, 289 (1975).
16. С.А.Пивоваров, В.Ф.Селиванов, Б.В.Гидаспов, Реакц.способ.орг.соед., 12, 307 (1975).
17. И.А.Коппель, Реакц.способ.орг.соед., 13, 237 (1976).

18. Г. Д. Тицкий, А. Е. Шумейко, Реакц. способ. орг. соед., 14, 297 (1977).
19. О. Экнер, Реакц. способ. орг. соед., 14, 365 (1977).
20. S, J. Miller, J. Am. Chem. Soc., 81, 101 (1959).
21. О. Ехнер, Coll. Czech. Chem. Com. 25, 1044 (1960).
22. Реакционная способность и пути реакций, под редакцией Г. Клопмана, изд. Мир, М., 1977.
23. А. Н. Коновалов, Б. Н. Соломонов, А. К. Устюгов, ДАН СССР, 213, 349 (1973).
24. А. Н. Коновалов, Я. Д. Самуилов, Е. А. Бердников, В. В. Племенков, ДАН СССР, 208, 862 (1973).

ПЛД И ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ СО СТРОЕНИЕМ
В РЯДУ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

6. Взаимосвязь между величинами pK_a фос-
фоновых и карбоновых кислот в воде

Б.И.Истомин, В.А.Баранский, А.В.Калабина

Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском государственном университете,
664033, Иркутск, а/я 1665

Поступило 7 июня 1978 г.

Из ранее полученных уравнений (1) и (2) зависи-
мости величин pK_a (H_2O , $25^\circ C$) кислот $X_1X_2P(O)OH$ и
 X_1COOH от строения заместителей и на основе заключе-
ния о равенстве в этих сериях соотношений индукцион-
ного и резонансного вкладов в общем эффекте замести-
теля, выведены соотношения (4а), (4б) и (6), связы-
вающие pK_{a1} и pK_{a2} любых фосфоновых кислот с pK_a
соответствующих карбоновых кислот. Таблица I и рис. I
свидетельствуют о том, что эти соотношения действи-
тельно хорошо выполняются для всех известных величин
 pK_a фосфоновых кислот.

Согласно ранее полученным результатам^{1,2}, статистически
и электростатически скорректированные¹⁻⁵ величины pK_a в
воде при $25^\circ C$ кислот $XUP(O)OH$ и $XCOOH$ количественно опи-
сываются уравнениями

$$\begin{aligned} pK_a(XUP(O)OH) &= pK_a(Me_2P(O)OH) + \rho_F^*(\sigma_X^* + \sigma_Y^*) + \\ &+ \rho_{R,P}^+(\sigma_{R,X}^+ + \sigma_{R,Y}^+) + a\sigma_X^*\sigma_Y^* + \delta_P(E_{s,X} + E_{s,Y})(I) \\ pK_a(XCOOH) &= pK_a(MeCOOH) + \rho_C^*\sigma_X^* + \rho_{R,C}^+\sigma_{R,X}^+ \end{aligned} \quad (2)$$

При этом найдено², что соотношение индукционного и резо-

нансного вкладов в общий эффект заместителя в этих сериях одинаковы, т.е.

$$\rho_{\text{P}}^*/\rho_{\text{C}}^* = \rho_{\text{R,P}}^+/\rho_{\text{R,C}}^+ \approx \text{Const} = \alpha \quad (3)$$

Благодаря равенству (3), из ур.(1) и (2) для pK_{a} кислот XUP(O)OH при $Y = \text{Const}$ с необходимостью следует соотношение

$$\text{pK}_{\text{a}}(\text{XUP(O)OH}) = A_{\text{Y}} + \alpha \text{pK}_{\text{a}}(\text{XCOOH}) + a \sigma_{\text{Y}}^* \sigma_{\text{X}}^* + \delta_{\text{PE}_{\text{s}},\text{X}} \quad (4)$$

где $A_{\text{Y}} = \text{pK}_{\text{a}}(\text{MeUP(O)OH}) - \alpha \text{pK}_{\text{a}}(\text{MeCOOH})$.

Таким образом, статистически и электростатически скорректированные экспериментальные величины $\text{pK}_{\text{a}}(25^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{O})$ для кислот XUP(O)OH при любых⁺ заместителях должны подчиняться ур.(4) со статистически значимыми вкладами $a \sigma_{\text{Y}}^* \sigma_{\text{X}}^*$ и $\delta_{\text{PE}_{\text{s}},\text{X}}$, если наши ранние результаты^{1,2}, а следовательно, и ур.(1)-(3) являются отражением объективных закономерностей природы, а не артефактами.

Проверку соблюдения соотношения (4) удобно осуществить на величинах $\text{pK}_{\text{a1}}(\text{OH})$ и $\text{pK}_{\text{a2}}(\text{O}^-)$ замещенных фосфоновых кислот в воде при 25°C , поскольку имеются экспериментальные данные (см. нашу компиляцию¹) для широкого набора заместителей X. В качестве наиболее правдоподобных оценок $\text{pK}_{\text{a}}(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C})$ кислот XCOOH взяты средние близких значений pK_{a} из последней компиляции⁶ (см. комментарий к табл. I). Соотношение (4) для pK_{a1} и pK_{a2} фосфоновых кислот принимает такие формы:

$$\text{pK}_{\text{a1}}(\text{X(OH)P(O)OH}) = A_{\text{OH}} + \alpha \text{pK}_{\text{a}}(\text{XCOOH}) + a \sigma_{\text{OH}}^* \sigma_{\text{X}}^* + \delta_{\text{PE}_{\text{s}},\text{X}} \quad (4\text{a})$$

$$\text{pK}_{\text{a2}}(\text{X(O}^-\text{)P(O)OH}) = A_{\text{O}^-} + \alpha \text{pK}_{\text{a}}(\text{XCOOH}) + \delta_{\text{PE}_{\text{s}},\text{X}} \quad (4\text{б})$$

В последнем соотношении отсутствует вклад $a \sigma_{\text{Y}}^* \sigma_{\text{X}}^*$, т.к. $\sigma_{\text{O}^-}^* = 0$ (см. ^{1,2,4}).

Для всех коэффициентов соотношений (4а) и (4б) мы априорно располагаем их ожиданиями. Действительно, согласно ранним результатам (см. ^{1,2}), a и δ_{R} не должны отличаться зна-

⁺Способных к резонансному взаимодействию с реакционными центрами P(O)OH и C(O)OH , например, O^- , OH , Ph , Hal и т.д. или не способных к такому взаимодействию, например, Alk , CX_3 , CHX_2 и CH_2X , где X - электроотрицательная группа.

чимо от 0.161 ± 0.042 и -0.230 ± 0.027 соответственно, $\alpha = 0.760 \pm 0.028^+$, т.к. $\rho_R^* = 1.347 \pm 0.046$ (см. табл.2 в работе¹) и $\rho_C^* = 1.809 \pm 0.028$ (см.⁷). Принимая³ для метилфосфоновой кислоты⁺⁺ $pK_{a1} = 2.68 \pm 0.05$ и $pK_{a2} = 6.32 \pm 0.05$, а также $pK_a(\text{MeCOOH}) = 4.75 \pm 0.05$ можно найти, что $A_{OH} = -0.93 \pm 0.147^+$ и $A_0 = 2.71 \pm 0.147^+$

Результаты проверки соблюдения соотношений (4а) и (4б), и значимости вкладов $\Delta G_{OH}^* \Delta G_X^*$ и $\Delta R_{E_{s,X}}$ сведены в табл.1. Из рассмотрения всюду, кроме регрессии №6, исключены точки для $X = \text{CSl}_3$ и CF_3 из-за значимых неопределенностей^{1,6,11-14} в оценках pK_a соответствующих карбоновых кислот.

Согласно табл.1, зависимости $pK_{a1}(\text{рег.}\#1)$ и $pK_{a2}(\text{рег.}\#4)$ фосфоновых кислот только от pK_a соответствующих карбоновых кислот имеют плохие статистические показатели. Включение термов $\Delta G_{OH}^* \Delta G_X^*$ и $\Delta R_{E_{s,X}}$ в случае $pK_{a1}(\text{рег.}\#2 \text{ и } \#3)$ и термина $\Delta R_{E_{s,X}}$ в случае $pK_{a2}(\text{рег.}\#5)$ резко улучшает качество описания. При этом оценки для A_{OH} , A_0 и α хорошо согласуются со своими ожиданиями (см. выше). Оценки ΔR и a являются статистически значимыми, имеют нужные знаки (см.¹) и удовлетворительно согласуются с их ожиданиями, если учесть неопределенности как этих ожиданий, так и найденных здесь значений. Кроме того, в согласии с (4а) и (4б), коэффициенты α и a в рег. №3 хорошо согласуются с таковыми в рег. №5. Завышенность найденных здесь оценок a и ΔR по сравнению с полученными ранее¹ может быть связана с возможной смещенностью⁺⁺⁺ последних, относительно своих истинных значений.

Следовательно, соотношения (4а) и (4б) хорошо описывают экспериментальные значения для заместителей $X = \text{H}$, Alk , CH_2Z , CHZ_2 , где Z — какая-либо электроотрицательная группа, и для способных к сопряжению заместителей OH , O^- и Ph . Включение в качестве X m -, p -замещенных арилов не изменяет ко-

⁺Ошибки рассчитаны по закону накопления⁸. Для оценок pK_a принята экспериментальная неопределенность^{9,10} в ± 0.05 лог.ед.

⁺⁺Электростатически и статистически скорректированные значения.

⁺⁺⁺Вопрос о возможных смещениях в оценках a и ΔR подробно рассматривался в части¹ 3 этой серии.

эффициентов A_{OH} , A_O , α , δ_p и а рассматриваемых регрессий, но несколько ухудшает их стандарты из-за неопределенностей в параметрах E_s и $G^{\#}$ арильных групп.

Включение заместителей CSl_3 и CF_3 в случае соотношения (4а) резко ухудшает качество описания при любых значениях pK_a соответствующих карбоновых кислот (см. комментарий к табл. I), что связано с отмечавшейся ранее^I ошибочностью литературных оценок pK_{aI} этих фосфоновых кислот. Включение кислот с этими заместителями в соотношение (4б) значительно ухудшает качество описания при использовании для pK_a кислот CF_3COOH и CSl_3COOH оценок 0.52 и 0.62 соответственно, однако практически не изменяет коэффициентов регрессий и качество описания, если для pK_a этих кислот принять соответственно величины -0.23 и -0.58 (см. комментарий к табл. I и работы^{II-I4}). Этот факт, во-первых, свидетельствует о правильности экспериментальных величин pK_{a2} соответствующих фосфоновых кислот и, во-вторых, позволяет заключить, что для соответствующих карбоновых кислот экспериментальные значения $pK_a(H_2O, 25^\circ C) < 0$.

Из уравнений (4а) и (4б) следует вывод о том, что между pK_{aI} и pK_{a2} кислот $m-, p-X_1C_6H_4P(O)(OH)_2$ и pK_a кислот $m-, p-X_1C_6H_4COOH$ в воде должны существовать удовлетворительные линейные взаимосвязи, т.к. величину E_s для любых $m-, p$ -замещенных арилов можно принять постоянной, а величина вклада $a G_{OH}^{\#} G_{X_1C_6H_4}^{\#}$ будет мало изменяться из-за близости $G^{\#}$ - констант различных арильных заместителей. Следовательно, величины pK_{aI} и pK_{a2} таких фосфоновых кислот должны хорошо описываться константами Гаммета G с наклоном близким к коэффициенту α в соотношениях (4а) и (4б). Действительно, для pK_{aI} арилфосфоновых кислот Джаффе нашел^{I5} $\rho = 0.755$, что великолепно совпадает с $\alpha = 0.760 \pm 0.28$ (см. выше). Для pK_{a2} там же^{I5} найдено $\rho = 0.949$. Такое различие не находит объяснения в рамках соотношений (4а) и (4б).

Из соотношений (4а) и (4б) и соответствующих им регрессий №3 и №5 табл. I можно вывести уравнение взаимосвязи между pK_{aI} и pK_{a2} фосфоновых кислот:

Таблица I
Коэффициенты и отатистики соотношения (4а), (4б) и (5) между величинами ρK_a
фосфоновых $XP(O)(OH)_2$ и карбоновых $XCOOH$ кислот^a

уравнения	№	A_y	α	δ_p	a	v^e	n	R	s_0
(4а)	1 ^б	$-0.310 \pm$ ± 0.251	$0.670 \pm$ ± 0.055				21	0.9419	0.337
	2 ^б	$-0.425 \pm$ ± 0.179	$0.672 \pm$ ± 0.037	$-0.252 \pm$ ± 0.071			21	0.9757	0.230
	3 ^б	$-1.189 \pm$ ± 0.176	$0.809 \pm$ ± 0.034	$-0.327 \pm$ ± 0.045	$0.319 \pm$ ± 0.057		21	0.9915	0.139
(4б)	4 ^б	$2.786 \pm$ ± 0.271	$0.799 \pm$ ± 0.059				21	0.9517	0.364
	5 ^{б, в}	$2.568 \pm$ ± 0.154	$0.804 \pm$ ± 0.033	$-0.419 \pm$ ± 0.063			20	0.9871	0.199
	6 ^{в, г}	$2.521 \pm$ ± 0.135	$0.810 \pm$ ± 0.027	$-0.445 \pm$ ± 0.041			22	0.9698	0.227
(6)	7 ^д	$-1.196 \pm$ ± 0.116	$0.805 \pm$ ± 0.021	$-0.363 \pm$ ± 0.036	$0.320 \pm$ ± 0.052		41	0.9976	0.159
								$3.805 \pm$ ± 0.055	

^aРассмотрены статистически и электростатически скорректированные значения pK_a кислот $XP(O)(OH)_2$ (см. компиляцию¹) и $XCOOH$ с заместителями X (в скобках даны использованные pK_a карбоновых кислот (см. текст)): 1. H (3.75), 2. Me (4.75), 3. Et (4.87), 4. Pr (4.83), 5. 1- Pr (4.86), 6. $s-Bu$ (4.77), 7. $t-Bu$ (5.04), 8. 1- Bu (4.77), 9. Bu (4.83), 10. Me_2EtC (4.93), 11. CH_2Cl (2.85), 12. CH_2OH (3.83), 13. CH_2Br (2.91), 14. CH_2I (3.16), 15. $CHCl_2$ (1.33), 16. Ph (4.20), 17. HO (4.12), 18. O^- (8.73), 19. $PhON_2$ (4.31), 20. $BrCH_2CH_2$ (4.03), 21. Me_3SiCH_2 (5.22), 22. OF_3 (0.52; -0.23), 23. OSi_3 (0.65; -0.58). При $X = CF_3$ и CCl_3 использованы по два значения pK_a : первое - среднее из всех положительных⁶ оценок pK_a соответствующих кислот; второе среднее из соответствующих отрицательных оценок⁶. ⁶Без учета $X = CCl_3$ и CF_3 . ^bПосле исключения значимо отклоняющейся точки для $X = CH_2CH_2Br$. ^cВключены соединения с $X = CCl_3$ и CF_3 ; pK_a соответствующих кислот $XCOOH$ -0.58 и -0.23 соответственно. ^dБез $X = CCl_3$ и CF_3 ; точка для $X = CH_2CH_2Br$ исключена из-за значимого отклонения. ^eСм. уравнение (5) и текст.

$$pK_{a2} = A + BpK_{aI} - a G_{OH}^* G_X^* \quad (5)$$

где $B \equiv I$, а коэффициент $A = pK_a(Me(O^-)P(O)OH) - pK_a(MeP(O)(OH)_2)$ должен быть равен $3.64 \pm 0.07I$ (см. выше). Проверка соотношения (5) на pK_a для 21 фосфоновой кислоты⁺ привела к удовлетворительной регрессии (ср. с результатами¹):

$$pK_{a2} = (4.110 \pm 0.18I) + (0.899 \pm 0.060)pK_{aI} - (0.444 \pm 0.07I) G_{OH}^* G_X^*$$

$$n = 21 \quad r = 0.9857 \quad s_0 = 0.205$$

точность которой совпадает с точностью регр. №5 табл. I. Однако коэффициенты A и a значимо завышены по сравнению с их ожиданиями, тогда как коэффициент B несколько занижен, хотя и не отличается значимо от 1.00. Это связано, по-видимому, со смещенностью оценок A , B и a , т.к. между величинами pK_{aI}

⁺Кислоты с перечисленными в табл. I заместителями $X \neq OCl_3$, CF_3 . Введены соответствующие статистические и электростатические поправки.

и константами $G^{\pm}$ существует значительная неортогональность. Исключение же вклада $aG_{OH}^{\pm}G_X^{\pm}$ из ур.(5) приводит к существенному ухудшению качества описания ($r = 0.953$, $s_0 = 0.36$), что свидетельствует в пользу реальной значимости этого вклада.

Из соотношений (4а) и (4б) видно также, и это подтверждается рег.№3 и №5 табл.І, что величины pK_{aI} и pK_{a2} фосфоновых кислот могут описываться единым уравнением

$$pK(XP(O)(OH)_2) = A_{OH} + \alpha pK_a(XCOOH) + aG_{OH}^{\pm}G_X^{\pm} + \delta p_{E_{a,I}} + \nu T \quad (6)$$

где $T = 0$ для pK_{aI} и $T = I$ для pK_{a2} ; ν = разность свободных членов в ур.(4а) и (4б), которая равна -3.64 ± 0.071 (см. выше). Уравнению (6) в табл.І соответствует рег.№7, охватывающая 41 значение pK_a 22 фосфоновых кислот. Все ее коэффициенты хорошо согласуются с соответствующими рег.№3 и №5 для pK_{aI} и pK_{a2} фосфоновых кислот и со своими математическими ожиданиями.

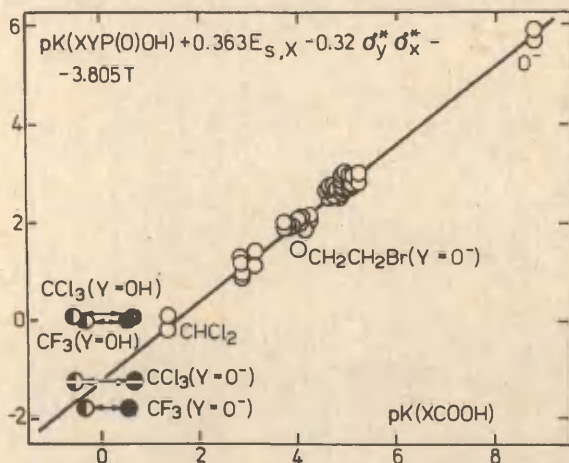


Рис.І. Иллюстрация соотношения (6) между статистически и электростатически скорректированными величинами $pK_{aI}(Y=OH)$, $pK_{a2}(Y=O^-)$ фосфоновых ХУР(О)ОН и карбоновых ХСООН кислот в воде при 25°C. Заместители X перечислены в комментарии к табл.І. Точки ● отвечают значениям $pK_a > 0$ для

кислот CSl_3COOH и CF_3COOH ; точки $\bullet$ - значениям $\text{pK}_a < 0$ для этих кислот (см. табл. I).

На рис. I представлена графическая иллюстрация в координатах $\text{pK}_a(\text{XUP}(\text{O})\text{OH}) + 0.363E_{s,X} - 0.32G_{\text{Y}}^{\frac{X}{\text{Y}}} \text{CS}_{\text{X}}^{\frac{X}{\text{Y}}} - 3.805T$ и $\text{pK}_a(\text{XCOOH})$, где $\text{Y} = \text{OH}$ или O^- , наблюдения соотношения (6). Очевидно, что наиболее значительно от линии регрессии отклоняется точка для $\text{pK}_{a2}(\text{VrCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)$. Кроме того, к линии регрессии наиболее приближаются значения pK_{a2} кислот с $\text{X} = \text{CSl}_3$ и CF_3 в том случае, если для соответствующих карбоновых кислот использованы отрицательные значения pK_a (см. комментарий к табл. I), тогда как точки, отвечающие pK_{a1} этих кислот, значительно отклоняются от линии регрессии при любых значениях pK_a соответствующих карбоновых кислот.

Таким образом, хорошее соблюдение соотношений (4а), (4б), (5) и (6) для разнообразных заместителей X , в том числе заряженных (O^-) и способных к сопряжению с реакционными центрами $\text{P}(\text{O})\text{OH}$ и COOH , подтверждает объективный характер полученных нами ранее многомерных регрессионных зависимостей^{1,2} для pK_a фосфорорганических кислот типа $\text{X}_1\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ и кислот XCOOH , подтверждает объективный характер соотношения (3), а также свидетельствует о том, что использованные нами математические модели индукционного, резонансного и стерического типов взаимодействий и соответствующие константы заместителей действительно содержат аксиоматически вложенный в них химический и физический смысл. Из этого следует вывод также о том, что вся аксиоматика корреляционного анализа, развитая и проверенная в основном на классических объектах органической химии, по-видимому, в полной мере применима к фосфорорганическим соединениям при решении разнообразных вопросов, касающихся взаимосвязи реакционной способности или физико-химических свойств этих соединений с их химическим строением.

Литература

1. Баранский В.А., Истомин Б.И., Калабина А.В., этот журнал, 13, 263 (1976)
2. Истомин Б.И., Баранский В.А., этот журнал, 15, 231 (1978)
3. Палым В.А., Нуммерт В.Н., Пюсса Т.О., Карельсон М.М., Коппель И.А., Этот журнал, 10, 223 (1973)
4. Коппель И.А., Карельсон М.М., Палым В.А., этот журнал, 11, 99 (1974)
5. Коппель И.А., Карельсон М.М., Палым В.А., этот журнал, 10, 497 (1973)
6. Таблицы констант скорости и равновесия гетерогенных органических реакций, т. I (I), ВИНТИ, М., 1975
7. Палым В.А., Основы количественной теории органических реакций, I изд., "Химия", Л., 1967
8. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А., Математическая обработка физико-химических данных, МГУ, М., 1970
9. Альберт А., Сергент Е., Константы ионизации кислот и оснований в воде, "Химия", М.-Л., 1964
10. Гусева Н.Н., Склянская Э.В., Карапетянц М.Х., Михайличенко А.И., Радиохимия, 16, 273 (1974)
11. Карельсон М.М., Палым В.А., Хиоб Р., этот журнал 11, 239 (1974)
12. Палым В.А., Бриадо Т., этот журнал, 7, 449 (1970)
13. Одяков В.Ф., этот журнал, 3, 36 (1966)
14. Perimutter - Nayman B., Tapuhi B., J.Chem.Eng.Data, 22, 22 (1977)
15. Jaffe H.H., Freedman L.D., Doak G.O., J.Am.Chem.Soc., 75, 2209 (1953)

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
Том XV. Вып. 2(54). Август 1978. На русском языке.
Тартуский государственный университет, ЭССР,
г. Тарту, ул. Кийикоэли, 18. Ответственный редактор
Б. Мильм. Сдано в печать 25/08 1978. Бумага
печная 30x42 1/4. Печ. листов 8,75 (условных 8,16).
Учетно-издат. листов 7,60. Тираж 400. МВ 07240.
Типография ТТУ, ЭССР, г. Тарту, ул. Целсони, 14.
Зая. № 1134. Цена 1 руб. 10 коп.

I руб. 10 коп.