



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ. XX  
ВЫП.4(72)  
Декабрь 1983

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ. XX  
ВЫП. 4(72)  
Декабрь 1983

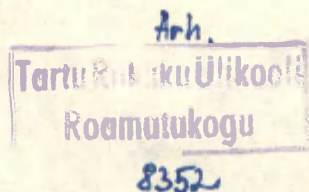
ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В. Пальм (отв. редактор)

А. Тальвик

И. Коппель



КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ  
НА ПОЛОЖЕНИЕ ДЛИННОВОЛНОВЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

В.А.Файн, Л.Я.Клиот, Ю.В.Иванов, Б.Е.Зайцев

Ордена Трудового Красного знамени научно-исследовательский  
институт органических полупродуктов и красителей /НИОПИК/  
г. Москва

Поступило 1 сентября 1983г.

Установлено, что методы Коппеля-Пальма и Камлета-Тафта пригодны для количественной характеристики влияния растворителей на положение длинноволновых  $\pi, \pi^*$ -полос поглощения производных антрахинона. Оба метода дают близкую оценку вкладов специфических взаимодействий с растворителями и взаимно дополняющую информацию о роли неспецифических взаимодействий. Предложены соответствующие эмпирические уравнения для I-метокси-, 2-окси- и I-аминоантрахинонов, позволяющие рассчитать величины  $\nu_{\text{макс}}$  этих соединений в большом количестве растворителей.

Производные 9,10-антрахинона широко распространены в природе и находят всё возрастающее применение в качестве синтетических красителей, пигментов, люминофоров, биологически активных веществ, катализаторов окислительно-восстановительных процессов и др.<sup>1</sup> Поэтому интерес к изучению цветности этого класса соединений не ослабевает в течение многих десятилетий. Известно более 1300 публикаций, содержащих данные об электронных спектрах поглощения антрахинонов, и, хотя спектры многих из них измерены в различных растворителях /см., например<sup>2</sup>/, общие закономерности, отражающие влияние природы растворителей на положение длинноволновых  $\pi, \pi^*$ -полос, до сих пор не найдены.

Попытки связать сдвиги максимумов поглощения отдельных

производных антрахинона с величинами показателей преломления или диэлектрических постоянных привели лишь к установлению частных закономерностей<sup>2</sup>. Используя упрощенную формулу Мак-Рей, Ёсида и Такабаяси вычислили<sup>3</sup> величины, характеризующие электростатические и дисперсионные силы взаимодействия некоторых монозамещенных антрахинона с растворителями и нашли, что оба типа взаимодействия приводят к красному сдвигу длинноволновых полос поглощения, объясненному увеличением полярности растворённого вещества в возбуждённом состоянии по сравнению с основным. Влияние специфических взаимодействий с растворителем эта формула не учитывает.

В последние годы большое распространение получили многопараметровые уравнения, основанные на концепции линейных соотношений энергии сольватации. Для количественной характеристики влияния растворителей на физико-химические свойства и реакционную способность соединений Коппель и Пальм предложили<sup>4</sup> четырёхпараметровое уравнение свободных энергий:

$$A = A_0 + \gamma \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + \rho \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + eE + bV \quad /I/$$

где:  $A$  и  $A_0$  - характеристики физико-химического свойства или реакционной способности,  $\epsilon$  - диэлектрическая постоянная,  $n$  - показатель преломления,  $E$  и  $V$  - параметры общей кислотности и основности растворителей,  $\rho$ ,  $\gamma$ ,  $e$  и  $b$  - коэффициенты, характеризующие данную реакционную серию, отражая её чувствительность к влиянию соответствующих свойств растворителей. Члены уравнения  $/I/$  описывают вклады неспецифической сольватации, связанной с полярностью и поляризуемостью растворителей, и специфической сольватации, связанной с их общей кислотностью и основностью.

Микитра и Пириг дополнили<sup>5</sup> уравнение Коппеля-Пальма пятым членом  $a\delta^2$ , отражающим влияние плотности энергии когезии  $\delta^2$ , т.е. энергии взаимодействия молекул растворителя друг с другом /автоассоциации/. Они показали<sup>6</sup>, что описанные в литературе одно- и двухпараметровые зависимости могут соблюдаться лишь в частных случаях. В общем виде сле-

дует использовать пятипараметровое уравнение, некоторые члены которого в конкретных случаях могут оказаться незначимыми. Показана возможность взаимного пересчёта различных шкал основности растворителей посредством линейных многопараметровых уравнений. Для практического применения рекомендована шкала Коппеля - Пав<sup>7</sup>, основанная на измерении сдвигов полосы ОН фенола в его ИК-спектре при действии веществ в растворе  $\text{CCl}_4$ , т.е. в условиях, практически исключающих возможность неспецифической сольватации. В<sup>7</sup> представлены величины основности почти для 200 растворителей. Параметры электрофильности  $E$  для 86 растворителей приведены в работе<sup>8</sup>; эти величины базируются на параметрах полярности Димрота-Райхардта<sup>9</sup>. Уравнение Коппеля-Пальма не нашло ещё применения для описания влияния растворителей на характеристики спектров поглощения.

Аналогичный подход развит Камлетом и Тафтом, предложившими<sup>10-13</sup> общее сольватохромное уравнение:

$$\chi_{YZ} = \chi_{YZ_0} + s\pi^2 + a\alpha + b\beta \quad /2/$$

где:  $\chi_{YZ}$  и  $\chi_{YZ_0}$  идентичны  $A$  и  $A_0$  в уравнении /1/,  $\pi^2$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  - сольватохромные параметры:  $\pi^2$  характеризует "дипольность-поляризуемость" растворителя и связан с величиной его дипольного момента,  $\alpha$  - характеризует способность протонодонорного растворителя к образованию межмолекулярной водородной связи /МВС/ с протоноакцепторным растворённым веществом,  $\beta$  - способность протоноакцепторного растворителя к образованию МВС с протонодонорным растворённым веществом;  $s$ ,  $a$  и  $b$  - сольватохромные коэффициенты, характеризующие реакционную серию и описывающие чувствительность  $\chi_{YZ}$  к соответствующим сольватохромным параметрам. Величины сольватохромных параметров выведены из сдвигов длинноволновых полос поглощения и других физико-химических свойств соединений, принятых за индикаторы, и предложены почти для 100 растворителей<sup>13</sup>.

Камлетом и Тафтом установлена применимость уравнения /2/ к количественному описанию влияния растворителей на положение полос поглощения большого количества различных органических

соединений и показано, что практически все известные шкалы растворителей сводятся к комбинациям сольватохромных параметров.

Термин "диполярность" по Камлету-Тафту идентичен "полярности" /"истинной полярности"/ растворителя по Коппелю-Пальму и связан<sup>14</sup> только с неспецифическим взаимодействием растворителя с растворенным веществом в отличие от "эффективной" полярности Райхардта, под которой понимается<sup>9</sup> суммарное влияние растворителя на величину исследуемого параметра растворенного вещества.

Очевидно, что сольватохромный параметр диполярности-поляризуемости  $\pi^*$  аналогичен сумме факторов полярности и поляризуемости по Коппелю-Пальму. Как недостаток шкалы  $\pi^*$  отмечено<sup>6</sup>, что этот единый параметр неспецифической сольватации не дифференцирует раздельного и в большинстве случаев различного влияния на физико-химические свойства полярности и поляризуемости среды.

Сольватохромный параметр  $\beta$  аналогичен параметру основности  $B^{12}$ . В целом корреляция между ними плохая<sup>6,12,13</sup>, но внутри каждой из трех групп растворителей хорошая<sup>13</sup>. Согласно<sup>13</sup>, разделение растворителей на группы, по-видимому, обусловлено, во-первых, влияющими на энергетику колебаний различными геометрическими соотношениями между осями колебаний связей Н-Х протонодонорного вещества и направлением главного диполя протоноакцепторного растворителя и, во-вторых, различной гибридизацией акцепторных атомов, влияющей на подвижность электронной пары водородной связи. Отсутствие единой пропорциональности между параметрами  $B$  и  $\beta$ , по мнению авторов<sup>13</sup>, ставит под сомнение корректность одной из этих шкал. По данным<sup>6</sup>, параметр  $\beta$  коррелируется с комбинацией  $B$ ,  $\delta^2$ ,  $f(\epsilon)$ ,  $f(n)$  для неассоциированных растворителей и  $E$ ,  $\delta^2$  и  $f(\epsilon)$  для ассоциированных растворителей (спиртов).

Параметр кислотности  $E$  коррелируется с комбинацией сольватохромных параметров  $\pi^*$  и  $\alpha$ <sup>12</sup>. Наличие небольших, но значимых величин  $E$  для таких растворителей, как диметилформамид, диоксан,  $N$ -метилпирролидон, не обладающих протонодонорными свойствами или льюисовской кислотностью, отнесено

к числу недостатков шкалы Е. С другой стороны, значения  $\rho^*$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  в определённой степени зависят от использованных для их вывода индикаторов и по несколько раз уточнялись Камлетом и Тафтом. Особенно это относится к параметру  $\alpha$ , некоторые значения для которого сохраняют элементы неопределённости вследствие различного конкурирующего влияния автоассоциации амфипротонных растворителей и по другим причинам<sup>13</sup>. К числу достоинств сольватохромных параметров Камлета-Тафта следует отнести их одинаковую нормированность, что облегчает количественное сопоставление вкладов различных взаимодействий в общее влияние растворителей на изучаемое свойство данного соединения.

Таким образом, сопоставление двух рассматриваемых методов не позволяет однозначно отдать предпочтение одному из них.

Цель настоящей работы состояла в проверке возможности использования уравнений /1/ и /2/ для количественного описания влияния растворителей на положение длинноволновых максимумов поглощения производных антрахинона и в сопоставлении полученных при этом выводов. В качестве объектов этого предварительного исследования нами выбраны: I-метоксиантрахинон, образующий МВС только с протонодонорными, но не с протоноакцепторными растворителями, 2-окси- и I-аминоантрахиноны, образующие обе формы МВС и различающиеся наличием в структуре последнего внутримолекулярной водородной связи / ВВС /.

Величины  $\rho^*$  макс. взяты из литературных источников /соответствующие ссылки приведены в табл. I-3/ либо получены нами. Значения сольватохромных параметров Камлета-Тафта взяты из<sup>13</sup>. Соединения и растворители очищены известными методами, спектры поглощения измерены на спектрофотометре Spacord UV-VIS, расчёты выполнены на ЭВМ Мир-I и системе ДАСК - 2 СТМ с надёжностью 0,95.

# I-Метоксиантрахинон

Уравнение /1/ для этого соединения имеет вид:

$$\nu_{\text{макс.}} = (28,41 \pm 1,54) \text{ кК} - (0,73 \pm 2,24) \frac{\xi-1}{2\xi+2} - (4,93 \pm 6,01) \frac{n^2-1}{n^2+2} - (0,047 \pm 0,051) \text{ Е} - (0,0007 \pm 0,0013) \text{ В} / \text{Ia/}$$

Количество растворителей  $n = 9$ , множественный коэффициент корреляции  $R = 0,975$ , среднеквадратичная ошибка  $SD = 0,12 \text{ кК}$ . Добавление к уравнению /Ia/ пятого члена, отражающего вклад плотности энергии когезии, оставляет без изменения коэффициент корреляции, т.е. этот член статистически не значим. Последующее исключение из корреляции параметров приводит к уменьшению коэффициента корреляции: исключение  $f(\xi)$  - до 0,969, В - до 0,960,  $f(n)$  - до 0,941, Е - до 0,931. Параметры полярности и общей основности растворителей являются мало-значимыми, исключение первого из них не увеличивает среднеквадратичную ошибку, второго - увеличивает незначительно (до 0,13 кК). Следовательно, влияние растворителей на величину  $\nu_{\text{макс.}}$  I-метоксиантрахинона удовлетворительно описывается уравнением Коппеля - Пальма, причем можно использовать лишь два параметра растворителей, к влиянию которых эта величина наиболее чувствительна, - общую кислотность Е и поляризуемость  $f(n)$ .

Уравнение /2/ получено для I-метоксиантрахинона в следующем виде:

$$\nu_{\text{макс.}} = (27,10 \pm 0,10) \text{ кК} - (0,90 \pm 0,18) \eta^* - (0,49 \pm 0,14) \text{ Л} / \text{2a/}$$

$n = 11$ ,  $R = 0,982$ , среднеквадратичная ошибка  $SD = 0,08 \text{ кК}$  практически совпадает с ошибкой измерения величины  $\nu_{\text{макс.}}$  и меньше ошибки, характерной для метода Камлета - Тафта (0,1 кК). Это уравнение более точно описывает влияние растворителей на  $\nu_{\text{макс.}}$  I-метоксиантрахинона, чем уравнение /Ia/. Величина отрезка (27,10 кК) имеет реальный физический

\* ) 1 кК (килокайзер)  $= 10^{-3} \text{ см}^{-1}$

смысл: это  $\nu_{\text{макс.}}$  в циклогексане, для которого постулировано нулевое значение всех сольватохромных параметров ( $\pi^* = \alpha = 0$ ). Отношение сольватохромных коэффициентов  $S/a = 0,90 : 0,49 = 1,8$  свидетельствует о том, что вклад специфического взаимодействия с растворителями почти вдвое превышает вклад МВС.

В апротонных растворителях превосходно соблюдается более простая зависимость:

$$\nu_{\text{макс.}} = (27,10 \pm 0,08) \text{ кК} - (0,92 \pm 0,14) \pi^* \quad /3a/$$

$$n = 7, \quad R = 0,991, \quad SD = 0,05 \text{ кК}$$

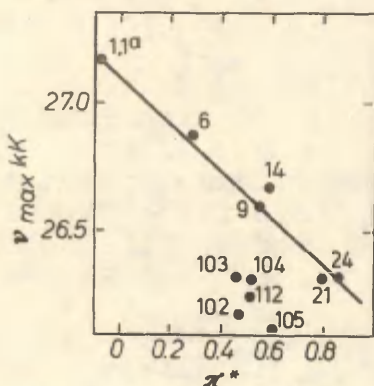


Рис. Корреляция  $\nu_{\text{макс.}}$  I-метоксиантрахинона с сольватохромными параметрами  $\pi^*$  (использованы постоянные номера растворителей по Камлету - Тафту, см. табл. I)

Отрицательный знак всех коэффициентов в уравнениях /1а/, /2а/ и /3а/ свидетельствует о том, что все виды взаимодействий I-метоксиантрахинона с растворителями способствуют батохромному смещению длинноволнового максимума поглощения.

Таблица I

Сопоставление величин  $\nu_{\text{макс.}}$  I-метоксиантрахинона, найденных экспериментально и вычисленных по уравнениям /1а/, /2а/ и /3а/

| № раство-<br>рителя по<br>Камлету-<br>Тафту | Растворитель                  | ν макс., КК                 |       |       |              | Лите-<br>рату-<br>ра |
|---------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------|-------|--------------|----------------------|
|                                             |                               | Вычислено по уравне-<br>нию |       |       | Найде-<br>но |                      |
|                                             |                               | /1а/                        | /2а/  | /3а/  |              |                      |
| I                                           | Гексан                        | 27,15                       | 27,18 | 27,18 | 27,17        | 2                    |
| I <sup>a</sup>                              | Гептан                        | 27,11                       | 27,18 | 27,18 | 27,17        | 2                    |
| 6                                           | Четыреххлорис-<br>тый углерод | 26,90                       | 26,84 | 26,85 | 26,88        | I5                   |
| 9                                           | Диоксан                       | 26,63                       | 26,61 | 26,61 | 26,60        | 2                    |
| I4                                          | Бензол                        | 26,69                       | 26,57 | 26,57 | 26,67        | I5                   |
| 21                                          | Метиленхлорид                 | —                           | 26,38 | 26,38 | 26,32        | 2                    |
| 24                                          | Пиридин                       | 26,28                       | 26,32 | 26,32 | 26,32        | 2                    |
| IO5                                         | Метанол                       | 26,20                       | 26,08 | —     | 26,11        | 2                    |
| IO4                                         | Этанол                        | 26,26                       | 26,20 | —     | 26,32        | 2                    |
| II2                                         | I-Пропанол                    | —                           | 26,25 | —     | 26,25        |                      |
| IO3                                         | Бутанол                       | 26,20                       | 26,30 | —     | 26,32        |                      |
| IO2                                         | 2-Пропанол                    | 26,36                       | 26,31 | —     | 26,18        | I6                   |

В таблице I экспериментально найденные величины  $\nu_{\text{макс.}}$  длинноволновой полосы поглощения I-метоксиантрахинона сопоставлены с вычисленными по уравнениям /1а/, /2а/ и /3а/.

Уравнения /1а/ и /2а/ приводят к качественно одинаковым выводам о соотношении вкладов специфического и неспецифического взаимодействия исследуемого вещества с растворителями, количественная оценка этого соотношения более наглядно выражена уравнением /2а/. Однако существенно больший вклад поляризуемости растворителей по сравнению с полярностью выявляется исключительно в рамках метода Коппеля-Пальма.

## 2-Оксиантрахинон

Уравнение Коппеля-Пальма удовлетворительно описывает влияние растворителей на положение  $\nu_{\text{C=O}}$ -полосы 2-оксиантрахинона:

$$\nu_{\text{макс.}} = (29,36 \pm 0,14) \text{кК} - (2,45 \pm 0,64) \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+2} - (2,7 \pm 1,7) \frac{n^2-1}{n^2+2} - (0,03 \pm 0,01)E - (0,0026 \pm 0,0005)B \quad /16/$$

$$n = 13, R = 0,967, SD = 0,20 \text{кК}$$

Учет плотности энергии когезии сопровождается незначительным увеличением коэффициента корреляции ( $R = 0,971$ ) и не является статистически оправданным. Поочерёдное исключение остальных членов уравнения /16/ приводит к уменьшению множественного коэффициента корреляции:  $E$  - до 0,955,  $f(\epsilon)$  - до 0,946,  $B$  - до 0,934,  $f(n)$  - до 0,863. Следовательно, наибольший вклад во влияние растворителей вносит их поляризуемость, наименьший - общая кислотность.

Уравнение Камлета-Тафта описывает данную зависимость с несколько большей точностью:

$$\nu_{\text{макс.}} = (28,14 \pm 0,06) \text{кК} - (0,59 \pm 0,05) \sigma^* - (0,11 \pm 0,05) \rho - (1,41 \pm 0,06) \beta \quad /26/$$

$$n = 18, R = 0,980, SD = 0,10 \text{кК}$$

Наибольший вклад в смещение  $\nu_{\text{макс.}}$  под влиянием растворителей вносит МВС, образующаяся за счёт атома водорода оксигруппы 2-оксиантрахинона; он более, чем вдвое превышает вклад неспецифических взаимодействий и более, чем в 12 раз - вклад МВС, образующейся за счёт атома водорода протонодонорных растворителей.

В нейтральных растворителях, не способных к образованию МВС как протонодонорного, так и протоноакцепторного типов, соблюдается более простая зависимость:

$$\nu_{\text{макс.}} = (28,14 \pm 0,06) \text{кК} - (0,64 \pm 0,18) \sigma^* \quad /36/$$

$$n = 9, R = 0,955, SD = 0,07 \text{кК}$$

Таблица 2 иллюстрирует отличия величин  $\nu_{\text{макс.}}$  вычисленных по приведённым уравнениям, от экспериментально найденных.

Таблица 2

Сопоставление величин  $\nu_{\text{макс.}}$  2-оксиантрахинона, найденных экспериментально и вычисленных по уравнениям /16/, /26/ и /36/

| Растворитель                | ν макс., см <sup>-1</sup> |       |       | Найде-<br>но | Лите-<br>рату-<br>ра |
|-----------------------------|---------------------------|-------|-------|--------------|----------------------|
|                             | Вычислено по уравнению    |       |       |              |                      |
|                             | /16/                      | /26/  | /36/  |              |                      |
| I                           | 2                         | 3     | 4     | 5            | 6                    |
| Гексан                      | 28,29                     | 28,18 | 28,19 | 28,17        | 15                   |
| Гептан                      | 28,26                     | 28,18 | 28,19 | 28,09        |                      |
| Циклогексан                 | 28,17                     | 28,14 | 28,14 | 28,25        | 15                   |
| Четырёххлористый<br>углерод | 28,05                     | 27,96 | 27,96 | 28,01        |                      |
| п-Ксилол                    | —                         | 27,88 | 27,86 | 27,90        |                      |
| Бензол                      | 27,75                     | 27,78 | 27,76 | 27,78        |                      |
| Толуол                      | —                         | 27,81 | 27,76 | 27,70        |                      |
| Хлорбензол                  | 27,41                     | 27,71 | 27,69 | 27,70        |                      |
| Метиленхлорид               | —                         | 27,66 | 27,63 | 27,62        |                      |
| Диоксан                     | 27,41                     | 27,29 | —     | 27,40        |                      |
| Этилацетат                  | 27,23                     | 27,18 | —     | 27,40        | 18                   |
| Ацетон                      | —                         | 27,05 | —     | 26,88        | 17                   |
| Диметилформамид             | 26,75                     | 26,64 | —     | 26,67        | 2                    |
| Метанол                     | 26,69                     | 26,80 | —     | 26,88        | 2                    |
| Этанол                      | 26,65                     | 26,64 | —     | 26,67        | 2                    |
| Бутанол                     | 26,48                     | 26,53 | —     | 26,46        | 15                   |
| 2-Пропанол                  | 26,67                     | 26,43 | —     | 26,38        |                      |

Сопоставление сольватохромных коэффициентов, найденных для 2-окси- и I-метоксиантрахинонов, позволяет проследить, как меняется вклад различных взаимодействий с изменением структуры соединения. Общий вклад неспецифических взаимодействий (см. уравнения 2а и 2б) при переходе от I-метокси- к 2-оксипроизводному уменьшается в  $0,90:0,59=1,5$  раза. В то же время из уравнений 1а и 1б следует, что вклад полярности растворителей при этом увеличивается в  $2,45:0,73=3,3$  раза. Оба метода фиксируют уменьшение вклада общей кислотности (протонодонорной активности) растворителей, хотя количественно оценивают это уменьшение по-разному: в  $0,047:0,030=1,5$  раза по Коппелю-Пальму и в  $0,49:0,11=3,4$  раза по Камлету-Тафту.

#### I-АМИНОАНТРАХИНОН

Уравнение /1/ для этого соединения получено нами в следующем виде:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{макс.}} = & (22,85 \pm 0,05) \kappa\kappa - (1,48 \pm 0,16) \frac{\xi-1}{2\xi+2} - \\ & - (2,65 \pm 0,47) \frac{n^2-1}{n^2+2} (0,027 \pm 0,05) E - (0,0013 \pm 0,0001) V \quad /V/ \\ n = & 17, \quad R = 0,977, \quad SD = 0,09 \kappa\kappa \end{aligned}$$

Параметр, учитывающий плотность энергии когезии, и в этом случае оказывается статистически незначимым, поскольку множественный коэффициент корреляции при этом практически не изменяется ( $R = 0,978$ ). Поочередное исключение из корреляции членов уравнения /1в/ уменьшает множественный коэффициент корреляции:  $r(n)$  - до 0,952,  $E$  - до 0,951,  $r(E)$  - до 0,922,  $V$  - до 0,905. Следовательно, наибольший вклад во влияние растворителя на величину  $\chi_{\text{макс.}}$  I-аминоантрахинона вносит основность, несколько меньшее - полярность, а вклад поляризуемости и общей кислотности невелик.

Метод Камлета-Тафта для I-аминоантрахинона дает несколько лучшее приближение:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{макс.}} = & (21,96 \pm 0,06) \kappa\kappa - (0,64 \pm 0,09) \sigma^+ - (0,17 \pm 0,09) \sigma - \\ & - (0,68 \pm 0,10) \beta \quad /2V/ \\ n = & 22, \quad R = 0,989, \quad SD = 0,06 \kappa\kappa \end{aligned}$$

Различие величин сольватохромных параметров, опубликованных в разных сводках, не приводит к заметно отличающимся сольватохромным коэффициентам. Например, если воспользоваться величинами сольватохромных параметров, приведёнными в IO, II, I9, то получаются близкие результаты:

$$\nu_{\text{макс.}} = (22,02 \pm 0,07) \text{кК} - (0,71 \pm 0,12) \text{г}^* - (0,18 \pm 0,12) \alpha - (0,67 \pm 0,13) \beta \quad /2\text{г}/$$

$$n = I9, \quad R = 0,988, \quad SD = 0,07 \text{ кК}$$

Сопоставление сольватохромных коэффициентов позволяет сделать вывод, что наибольшую роль в смещении  $\nu_{\text{макс.}}$  играют неспецифические взаимодействия, несколько меньшую — протоноакцепторная активность растворителя, вклад протонодонорной активности растворителей оценивается, как в 0,71:0,17  $\approx$  4 раза меньший.

Для IO нейтральных растворителей получена однопараметровая зависимость:

$$\nu_{\text{макс.}} = (22,02 \pm 0,09) \text{кК} - (0,75 \pm 0,18) \text{г}^* \quad /3\text{в}/$$

$$n = 0,960, \quad R = 0,08 \text{ кК}$$

Таблица 3

Сопоставление величин  $\nu_{\text{макс.}}$  I-аминоантрахинона, найденных экспериментально и вычисленных по уравнениям /Iв/, /2в/ и /3в/

| Растворитель | ν макс., КК            |       |       | Найде-<br>но | Лите-<br>рату-<br>ра |
|--------------|------------------------|-------|-------|--------------|----------------------|
|              | Вычислено по уравнению |       |       |              |                      |
|              | /Iв/                   | /2в/  | /3в/  |              |                      |
| I            | 2                      | 3     | 4     | 5            | 6                    |
| Гексан       | 22,00                  | 22,07 | 22,08 | 22,03        |                      |
| Гептан       | 21,98                  | 22,07 | 22,08 | 22,08        | 2                    |
| Циклогексан  | 21,90                  | 22,01 | 22,02 | 21,88        | 2                    |

Продолжение таблицы 3

| 1                        | 2     | 3     | 4     | 5     | 6  |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|----|
| Четырёххлористый углерод | 21,82 | 21,81 | 21,81 | 21,88 | 15 |
| п-Ксилол                 | -     | 21,71 | 21,70 | 21,55 | 15 |
| Толуол                   | 21,65 | 21,63 | 21,62 | 21,60 | 2  |
| Бензол                   | 21,65 | 21,59 | 21,58 | 21,55 | 15 |
| Хлорбензол               | 21,47 | 21,50 | 21,49 | 21,60 | 2  |
| Хлороформ                | 21,58 | 21,48 | 21,46 | 21,46 | 2  |
| Метиленхлорид            | -     | 21,45 | 21,44 | 21,50 | 2  |
| Диэтиловый эфир          | 21,45 | -     | -     | 21,51 |    |
| о-Дихлорбензол           | -     | 21,45 | 21,43 | 21,46 | 2  |
| Дихлорэтан               | 21,41 | 21,42 | 21,44 | 21,44 |    |
| Диоксан                  | 21,45 | 21,37 | -     | 21,37 | 2  |
| Этилацетат               | -     | 21,31 | -     | 21,37 | 2  |
| Ацетон                   | 21,27 | 21,20 | -     | 21,14 |    |
| Пиридин                  | 20,83 | 20,95 | -     | 20,94 |    |
| Диметилформамид          | 20,99 | 20,91 | -     | 20,92 | 15 |
| Метанол                  | 20,95 | 20,99 | -     | 21,01 | 2  |
| Этанол                   | 20,99 | 20,95 | -     | 20,92 | 2  |
| Бутанол                  | 20,99 | 20,94 | -     | 20,92 | 15 |

Как следует из таблицы 3, уравнение /2в/ для 13 растворителей из 16 даёт величины более близкие к экспериментальным, чем уравнение /1в/.

Изменение структуры при переходе от 2-окси- к 1-аминоантрахинону приводит к следующим изменениям во взаимодействии с растворителями. Роль неспецифических взаимодействий вообще и поляризуемости растворителей, в частности, при этом не изменяется (величины сольватохромных коэффициентов  $S$  в уравнениях 2б и 2в, а также коэффициентов  $P$  в уравнениях 1б и 1в близки), а вклад полярности растворителей уменьшается в 2,45:1,48 ≈ 1,5 раза. Оба метода одинаково оценивают вклад специфических взаимодействий: роль протонодонорной активности

(общей кислотности) растворителей слабо возрастает (0,027 и 0,03 по Коппелю-Пальму, 0,11 и 0,18 по Камлету-Тафту), а роль протоноакцепторной активности (общей основности) растворителей уменьшается вдвое (с 0,0026 до 0,0013 по Коппелю-Пальму и с 1,41 до 0,68 по Камлету-Тафту).

Таким образом, методы Коппеля-Пальма и Камлета-Тафта пригодны для количественной характеристики влияния растворителей на положение  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -полос поглощения замещенных антрахинона. Оба метода свидетельствуют о том, что все виды взаимодействий изученных производных антрахинона с растворителями способствуют батохромному смещению этой полосы. Оба метода дают близкую качественную и количественную оценку вкладов специфических взаимодействий с растворителями и предоставляют взаимно дополняющую информацию о роли неспецифических взаимодействий. Преимуществом метода Коппеля-Пальма является возможность раздельного выявления вкладов полярности и поляризуемости растворителей. Метод Камлета-Тафта применительно к длинноволновым максимумам поглощения замещенных антрахинона даёт обычно несколько более точные результаты. Оба метода позволяют рассчитывать величины  $\nu_{\text{C}=\text{N}}^{\text{макс.}}$  изученных соединений в большом количестве растворителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М.В.Горелик. Химия антрахинонов и их производных, "Химия", М., 1983
2. В.Я.Файн. Таблицы электронных спектров антрахинона и его производных, "Химия", Л., 1970
3. Z. Yoshida, Takabayashi, Tetrahedron, 24, 933(1968).
4. I.A. Koppel, V.A. Palm, in "Advances in Linear Free Energy Relationship", Plenum Press, London - New York, 1972, p.209.
5. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг, Реакц. способн. орг. соед., 15, вып. 4(56), 547(1978); 16, вып. 1(57), 84, вып. 2(58), 159(1979)
6. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг, Реакц.способн.орг.соед., 17, вып.2(62), 184(1980)
7. И.А.Коппель, А.И.Паю, Реакц.способн.орг.соед., 11, вып.1(39), 121(1974)

8. И.А. Коппель, А.И. Паю. Реакц. способн. орг. соедин., II, вып. I(39), 139(1974).
9. Х. Райхардт. Растворители в органической химии. "Химия", Л., 1972.
10. M.J. Kamlet, R.W. Taft, J. Amer. Chem. Soc., 98, 377(1976).
11. M.J. Kamlet, J.L. Abboud, R.W. Taft, J. Amer. Chem. Soc., 99, 6027(1977).
12. R.W. Taft, M.J. Kamlet, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 349(1979).
13. M.J. Kamlet, J.L. Abboud, R.W. Taft, Progr. Phys. Org. Chem., 13, 485(1981).
14. И.А. Коппель, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 6, вып. 2(20), 504(1969).
15. В.Я. Файн. — В сб.: "Анилино-красочн. промышл.", НИИТЭХИМ, № 3, 5(1971).
16. M. Ahmed, A.K. Davies, G.O. Phillips, J.T. Richards, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1386(1973).
17. J.M. Issa, R.M. Issa, K.A. Idriss, A.M. Hamman, Egypt. J. Chem., Spec. Issue, 67(1973).
18. Г.Н. Родионова, Н.А. Парталла, А.Н. Родионов, ЖОХ, 55, 2858(1981).
19. S. Kuroiwa, S. Ogasawara, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 72, 2031(1969).

## ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ 5. ГАЛОИДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

У.Х. Мельдер, И.А. Коппель

Лаборатория химической кинетики и катализа  
Тартуского госуниверситета, г. Тарту, ЭССР

Поступило 15 августа 1983 г.

Предложен простой метод проверки интерпретации полос неподеленных пар галоидных атомов в фотоэлектронных спектрах (ФЭС) молекул. Определяются взвешенные средние потенциалы (IP) неподеленных пар с учетом степени вырождения орбиталей. Такие IP атомов галогенов в составе молекулы не зависят от галоген-галоген взаимодействий и подвергаются влиянию лишь других соседних атомов и связей. Тем самым они пригодны для изучения влияния заместителей. Усредненные IP коррелируются энергией связи электронов внутренних оболочек галогена и сдвигами частот валентных ОН-колебаний фенола в ИК-спектрах растворов галогенсодержащих соединений в  $CCl_4$ .

В рамках метода сравнения продемонстрировано существование линейной зависимости IP валентных оболочек различных классов галогенсодержащих соединений друг от друга.

Наряду с квантовохимическими методами для интерпретации ФЭС получили широкое распространение также различные упрощенные эмпирические методы<sup>1</sup>. В указанных схемах исходят часто из теоремы Куупманса<sup>2</sup>. Предполагают, что полосы в

спектре можно однозначно связать с определенными орбиталями и изменения в их положении и виде при изменении структуры объяснимы внутримолекулярными взаимодействиями орбиталей и изменением распределения заряда в молекуле. Распределение заряда характеризуют либо формальными зарядами на атомах, либо электроотрицательностью заместителя, либо полярными константами заместителей Тафта  $\sigma^+$  или другими эмпирическими параметрами.

Полезным оказывается представление о локализованных на отдельных атомах или группах атомов орбиталях (в пределах группы может быть и делокализованных). Влияние заместителя учитывается в этой схеме как взаимодействие локализованных орбиталей. Принимается, что если две локализованные орбитали имеют сравнимые энергии и совпадающую симметрию, то их взаимодействие сводится к расщеплению линии в спектре (энергетическое расположение орбиталей и их симметрия определяются геометрией молекулы). Так как исходные АО заполнены, то будут заполнены также как связывающая, так и разрыхляющая МО и суммарный эффект—несвязывающий. Подобное расщепление может быть следствием 1) спин-орбитального\* взаимодействия, 2) взаимодействия через пространство, 3) через химические связи или 4) обусловлено симметрией молекулы<sup>3</sup>. Явление взаимодействия общее и относится ко всем типам орбиталей.

Авторами работы<sup>4</sup> из спектров метилгалогенидов определено спин-орбитальное расщепление 0.08 эВ для хлора, 0,32 эВ для брома и 0.63 эВ для йода. Спин-орбитальное расщепление не является постоянным, а несколько изменяется от соединения к соединению. В реальных спектрах, снятых на спектрометрах с умеренной разрешающей способностью, она иногда вообще не наблюдается. Анализ этого вида расщепления проводился в ряде работ в случае галогенидгидридов<sup>5</sup> и алкилзамещенных гало-

\* В результате спин-орбитального взаимодействия имеет место образование нескольких электронных состояний ионов, соответствующих удалению электрона из одной МО. Так удаление электрона из НОМО молекул  $\text{Hal}_2$  в ЭЭС соответствуют две полосы состояний  $^2\Pi_{g3/2}$  и  $^2\Pi_{g1/2}$  иона.

генов<sup>6, 7</sup>.

Взаимодействие орбиталей неподеленных пар галогенов через пространство и через связи приводит к появлению дополнительных линий в спектре, которые часто вырождены. Если галогены имеют две пары несвязывающих орбиталей с одинаковой симметрией, то их взаимодействие должно привести к четырем орбиталям с различной энергией. При обсуждении ФЭС, как правило, проводится анализ таких взаимодействий, хотя редко пользуются этим методом для определения усредненных ИР. Для некоторых межгалоидных соединений это делалось, например, в работе<sup>8</sup>. В случае расщепления в настоящей работе за ИР галогена принимается центр тяжести орбиталей. Другими словами, пользуются взвешенными средними ИР неподеленных пар с учетом степени вырождения орбиталей. При этом в учет принимаются только взаимодействия орбиталей неподеленных пар галоидов между собой. При расчетах усредненных вышеуказанным образом ИР галогенов нами, как правило, использовались данные из работ<sup>9, 10</sup>, где собраны ФЭС довольно широкого круга соединений с указанием типа симметрии и степени вырождения МО, приписываемых данной полосе. Так, например, первые три полосы в спектре тетрахлорметана отнесены орбиталям неподеленных пар хлора следующим образом (в эВ)<sup>9</sup>:  $t_1$  (II.69),  $t_2$  (I2.44-I2.65-I2.78),  $e$  (I3.37). Усредненный взвешенный ИР неподеленных пар в этом случае вычисляется как  $I/8 (3 \times II.69 + I2.44 + I2.65 + I2.78 + 2 \times I3.37) = I2.46$ .

Надо отметить, что в случае молекул из двух атомов галогена между собой такая процедура учета расщепления позволяет определить усредненные ИР с достаточной надежностью лишь тогда, когда атомы одинаковые, так как только в этом случае расщепление является симметричным относительно энергии АО. Определение же усредненных ИР в случае двухатомных соединений из различных атомов галогенов, как правило, весьма затруднительно.

Использованные в настоящей работе значения усредненных ИР неподеленных пар галоидов вычислены, как правило, в согласии с предложенной в оригинальной статье интерпретацией ФЭС. В случае алкилзамещенных галоидов и галоидгидридов это

сводится просто к учету спин-орбитального взаимодействия. ФЭС полигалогидзамещенных производных метана в большинстве случаев имеют также вполне традиционную интерпретацию и расчет усредненных ИР выполняется однозначно\*. Вычисленные в данной работе на основе ФЭС соединений усредненные ИР неподеленных пар галогенов приведены в табл. I.

Таблица I

Средние взвешенные ИР неподеленных пар галогенов с учетом взаимодействия орбиталей и спин-орбитального взаимодействия

А. Хлориды

| №<br>пп | Соединение           | ИР( $n_{Cl}$ ) | №<br>пп | Соединение     | ИР( $n_{Cl}$ ) |
|---------|----------------------|----------------|---------|----------------|----------------|
| 1.      | Cl                   | 13.07          | 15.     | $CHFC1_2$      | 12.45          |
| 2.      | HCl                  | 12.79          | 16.     | $CHF_2Cl$      | 12.6           |
| 3.      | MeCl                 | 11.33          | 17.     | $CF_3Cl$       | 13.00          |
| 4.      | EtCl                 | 11.01          | 18.     | $CF_2Cl_2$     | 12.90          |
| 5.      | PrCl                 | 10.88          | 19.     | $CFCl_3$       | 12.65          |
| 6.      | BuCl                 | 10.83          | 20.     | $ClCH_2CH_2Cl$ | 11.5           |
| 7.      | i-PrCl               | 10.78          | 21.     | $CH_3CHCl_2$   | 11.58          |
| 8.      | i-BuCl               | 10.66          | 22.     | $ClCF_2CF_2Cl$ | 12.89          |
| 9.      | t-BuCl               | 10.61          | 23.     | $BrCH_2CH_2Cl$ | 11.46          |
| 10.     | $\alpha-C_6H_{11}Cl$ | 10.67          | 24.     | $H_2C=CHCl$    | 11.61          |
| 11.     | $CH_2Cl_2$           | 11.81          | 25.     | $H_2C=CCl_2$   | 12.02          |
| 12.     | $CHCl_3$             | 12.19          | 26.     | $ClCH=CHCl$    | 12.04          |
| 13.     | $CCl_4$              | 12.46          | 27.     | $ClCH=CCl_2$   | 12.21          |
| 14.     | $CH_2FC1$            | 11.90          | 28.     | $Cl_2C=CCl_2$  | 12.34          |

\* Только для  $CF_3Cl$  в работе<sup>8</sup> предложено значение усредненного в вышеуказанном смысле ИР неподеленных пар йода 11.09 эВ, в то время как мы, опираясь на идентифицированный ФЭС из работы<sup>14</sup>, определяем это значение как среднее из энергий возбуждения  $^2E_{3/2}$  и  $^2E_{1/2}$  состояний иона 10.62 эВ.

## Продолжение таблицы I

| 1   | 2                  | 3     | 1   | 2                                                                                    | 3     |
|-----|--------------------|-------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 29. | $H_2C=CHCH_2Cl$    | 11.23 | 61. | $PSCl_3$                                                                             | 12.31 |
| 30. | $ClCH=CHCH_2Cl$    | 11.5  | 62. | $BF_2Cl$                                                                             | 12.8  |
| 31. | $F_2C=CFCl$        | 12.97 | 63. | $1-ClB_5H_8$                                                                         | 10.03 |
| 32. | $HC\equiv CCH_2Cl$ | 11.63 | 64. | $2-ClB_5H_8$                                                                         | 10.24 |
| 33. | $C_6H_5Cl$         | 11.51 | 65. | $Cl_2SO$                                                                             | 11.93 |
| 34. | $C_6H_5CH_2Cl$     | 10.90 | 66. | $Cl_2SO_2$                                                                           | 12.8  |
| 35. | $p-MeO_6H_4Cl$     | 11.2  | 67. |  Te | 11.24 |
| 36. | $p-ClC_6H_4CHO$    | 11.6  |     | Cl                                                                                   |       |
| 37. | $HOCl$             | 12.09 | 68. | $ClF$                                                                                | 12.81 |
| 38. | $CCl_3CH_2OH$      | 12.5  | 69. | $Cl_2$                                                                               | 13.00 |
| 39. | $CCl_3CMe_2OH$     | 12.41 | 70. | $SiH_3Cl$                                                                            | 11.65 |
| 40. | $ClCH_2CH_2OH$     | 11.58 | 71. | $Me_3SiCl$                                                                           | 10.58 |
| 41. | $Cl_2CO$           | 12.66 | 72. | $SiF_3Cl$                                                                            | 13.44 |
| 42. | $MeCOCl$           | 12.00 | 73. | $Me_3SiCH_2Cl$                                                                       | 11.0  |
| 43. | $ClCH_2CHO$        | 11.75 | 74. | $Me_3SiC\equiv CCl$                                                                  | 13.6  |
| 44. | $CCl_3CHO$         | 12.42 | 75. | $GeH_3Cl$                                                                            | 11.30 |
| 45. | $ClCH_2COCl$       | 11.81 | 76. | $Me_2GeCl_2$                                                                         | 10.93 |
| 46. | $CF_3COCCl_3$      | 12.70 | 77. | $SiCl_4$                                                                             | 12.82 |
| 47. | $ClCH_2COOH$       | 11.5  | 78. | $GeCl_4$                                                                             | 12.57 |
| 48. | $ClCH_2-\text{>O}$ | 11.28 | 79. | $SnCl_4$                                                                             | 12.39 |
| 49. | $ClCH_2CN$         | 12.05 | 80. | $TlCl_4$                                                                             | 12.06 |
| 50. | $Cl_2CHCN$         | 12.40 | 81. | $VCl_4$                                                                              | 12.01 |
| 51. | $ClCH_2CH_2CN$     | 11.6  | 82. | $Mn(CO)_5Cl$                                                                         | 8.94  |
| 52. | $ClCH_2SCN$        | 11.77 | 83. | $Cr(CO)_5(4-ClPy)$                                                                   | 12.18 |
| 53. | $ClSCN$            | 13.05 | 84. | $MeHgCl$                                                                             | 10.88 |
| 54. | $ClNO$             | 11.5  | 85. | $CsCl$                                                                               | 8.54  |
| 55. | $ClNH_2$           | 11.95 | 86. | $KCl$                                                                                | 8.7   |
| 56. | $ClNHMe$           | 11.47 | 87. | $InCl$                                                                               | 9.75  |
| 57. | $ClNMe_2$          | 11.19 | 88. | $TlCl$                                                                               | 10.14 |
| 58. | $SCl_2$            | 12.46 | 89. | $AgCl$                                                                               | 10.11 |
| 59. | $PCl_3$            | 12.60 |     |                                                                                      |       |
| 60. | $S_2Cl_2$          | 11.42 |     |                                                                                      |       |

| I | 2 | 3 | I | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|---|
|---|---|---|---|---|---|

## Б. Бромиды

|                                                                                                             |       |                                                                                          |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Br                                                                                                       | 12.07 | 28. BrSCN                                                                                | 12.14 |
| 2. HBr                                                                                                      | 11.83 | 29. BrNO                                                                                 | 10.9  |
| 3. MeBr                                                                                                     | 10.69 | 30. BrNH <sub>2</sub>                                                                    | 11.27 |
| 4. EtBr                                                                                                     | 10.44 | 31. BrNHMe                                                                               | 10.92 |
| 5. PrBr                                                                                                     | 10.34 | 32. BrNMe <sub>2</sub>                                                                   | 10.56 |
| 6. BuBr                                                                                                     | 10.30 | 33. PP <sub>2</sub> Br                                                                   | 11.19 |
| 7. i-PrBr                                                                                                   | 10.23 | 34. BF <sub>2</sub> Br                                                                   | 11.95 |
| 8. i-BuBr                                                                                                   | 10.25 | 35. 1-BrB <sub>5</sub> H <sub>8</sub>                                                    | 9.71  |
| 9. t-BuBr                                                                                                   | 10.10 | 36. 2-BrB <sub>5</sub> H <sub>8</sub>                                                    | 10.04 |
| 10. t-BuCH <sub>2</sub> Br                                                                                  | 10.19 | 37.  Te | 10.7  |
| 11. ц-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br                                                                     | 10.10 | 38. BrP                                                                                  | 11.78 |
| 12. CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>                                                                         | 11.0  | 39. Br <sub>2</sub>                                                                      | 11.83 |
| 13. CHBr <sub>3</sub>                                                                                       | 10.89 | 40. SiH <sub>3</sub> Br                                                                  | 10.95 |
| 14. CBr <sub>4</sub>                                                                                        | 11.26 | 41. Me <sub>3</sub> SiBr                                                                 | 10.24 |
| 15. CF <sub>3</sub> Br                                                                                      | 12.0  | 42. SiF <sub>3</sub> Br                                                                  | 12.46 |
| 16. BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br                                                                    | 10.81 | 43. Me <sub>3</sub> SiC≡CBr                                                              | 12.6  |
| 17. ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br                                                                    | 10.80 | 44. GeH <sub>3</sub> Br                                                                  | 10.72 |
| 18. H <sub>2</sub> C=CHBr                                                                                   | 10.87 | 45. Mn(CO) <sub>5</sub> Br                                                               | 8.86  |
| 19. F <sub>2</sub> C=CFBr                                                                                   | 11.94 | 46. Cr(CO) <sub>5</sub> (4-BrPy)                                                         | 11.42 |
| 20. H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Br                                                                   | 10.65 | 47. MeHgBr                                                                               | 10.30 |
| 21. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br                                                                        | 10.90 | 48. GeBr                                                                                 | 8.26  |
| 22. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br                                                        | 10.36 | 49. KBr                                                                                  | 8.35  |
| 23. p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br                                                                    | 10.6  | 50. InBr                                                                                 | 9.41  |
| 24. BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                                                                    | 10.77 | 51. TeBr                                                                                 | 9.83  |
| 25. MeCOBr                                                                                                  | 11.1  | 52. AgBr                                                                                 | 9.72  |
| 26. BrCH <sub>2</sub> COOH                                                                                  | 10.8  |                                                                                          |       |
| 27. BrCH <sub>2</sub> -  | 10.70 |                                                                                          |       |

## В. Йодиды

|       |       |        |      |
|-------|-------|--------|------|
| 1. I  | 10.92 | 3. MeI | 9.85 |
| 2. HI | 10.71 | 4. EtI | 9.65 |

## Продолжение таблицы I

| I                                             | 2 | 3     | I                                       | 2 | 3     |
|-----------------------------------------------|---|-------|-----------------------------------------|---|-------|
| 5. $\text{FrI}$                               |   | 9.56  | 20. $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ |   | 9.72  |
| 6. $\text{BuI}$                               |   | 9.5   | 21. $\text{ICH}_2\text{COOH}$           |   | 10.0  |
| 7. $i\text{-PrI}$                             |   | 9.44  | 22. $\text{ION}$                        |   | 11.18 |
| 8. $i\text{-BuI}$                             |   | 9.46  | 23. $\text{SiH}_3\text{I}$              |   | 10.06 |
| 9. $t\text{-BuI}$                             |   | 9.4   | 24. $\text{GeH}_3\text{I}$              |   | 9.84  |
| 10. $\text{CH}_2\text{I}_2$                   |   | 10.0  | 25. $\text{PF}_2\text{I}$               |   | 10.3  |
| 11. $\text{CF}_3\text{I}$                     |   | 10.62 | 26. $\text{PI}$                         |   | 10.5  |
| 12. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$          |   | 10.25 | 27. $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$    |   | 8.59  |
| 13. $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$         |   | 9.85  | 28. $\text{MeHgI}$                      |   | 9.47  |
| 14. $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{I}$         |   | 10.59 | 29. $1\text{-IB}_5\text{H}_8$           |   | 9.06  |
| 15. $\text{H}_2\text{C=CHI}$                  |   | 10.10 | 30. $2\text{-IB}_5\text{H}_8$           |   | 9.30  |
| 16. $\text{H}_2\text{C=CHCH}_2\text{I}$       |   | 9.80  | 31. $\text{CeI}$                        |   | 8.07  |
| 17. $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$            |   | 10.05 | 32. $\text{KI}$                         |   | 7.9   |
| 18. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I}$ |   | 9.63  | 33. $\text{AgI}$                        |   | 9.03  |
| 19. $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{OH}$        |   | 9.90  |                                         |   |       |

## Г. Фториды

|                            |       |                                    |       |
|----------------------------|-------|------------------------------------|-------|
| 1. $\text{F}$              | 17.45 | 9. $\text{SiF}_4$                  | 17.27 |
| 2. $\text{HF}$             | 16.03 | 10. $\text{GeF}_4$                 | 16.49 |
| 3. $\text{MeF}$            | 13.1  | 11. $\text{BF}_3$                  | 16.98 |
| 4. $\text{EtF}$            | 12.43 | 12. $\text{CCl}_2\text{F}_2$       | 16.95 |
| 5. $\text{CH}_2\text{F}_2$ | 14.54 | 13. $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ | 13.92 |
| 6. $\text{CHF}_3$          | 16.33 | 14. $\text{CF}_4$                  | 17.26 |
| 7. $\text{CF}_3\text{Cl}$  | 17.35 | 15. $\text{F}_2$                   | 17.91 |
| 8. $\text{CF}_3\text{Br}$  | 17.24 |                                    |       |

Ранее<sup>II</sup> нами на примере кислород- и азотсодержащих соединений показано существование линейной зависимости между  $\text{IP}(n_x)$  неподеленных пар и энергиями связи  $E_{\text{B}} 1s$ -электронов Центра ионизации. При этом наклон соответствующих прямых в пределах их статистических погрешностей равен единице, что свидетельствует об одинаковой чувствительности  $\text{IP}$  валентных и внутренних  $1s$ -оболочек к эффектам строения. На

примере галоидсодержащих соединений можно убедиться, что аналогичные зависимости типа

$$IP(n_X) = a + bE_B(x_X), \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  константы, а  $x$  обозначает уровень энергии внутренних оболочек атома  $X$  соблюдается также для некоторых более высоколежащих внутренних оболочек ( $ns$ ,  $np$ ,  $nd$ ). Пользуясь взвешенными средними  $IP$  (табл. I) неподеленных пар хлора с учетом степени вырождения орбиталей, получены линейные зависимости их от энергии связи  $2p_{3/2}$  (см. рис. I) и  $2s$ -электронов атома хлора (см. рис. 2). Обеим зависимостям удовлетворяют усредненные  $IP$  хлора в составе широкого круга соединений различного строения. Для энергии связи  $3d_{5/2}$ -электронов брома и йода имеется значительно меньше данных, и соответствующие зависимости типа уравнения (I) статистически определены менее надежно.

Результаты регрессионного анализа данных методом наименьших квадратов в координатах соотношения (I) приведены в табл. 2. Наклон прямых как и в случае энергии связи  $1s$ -электронов равен в пределах статистических погрешностей единице. Этот результат несколько отличается от приведенного в работе<sup>12</sup>, где при корреляции энергии  $3d_{5/2}$ -электронов с энергиями валентных  $5p_{1/2}$ -электронов лишь для алкилйодидов, не включая йодгидрида, получен наклон 1.22.

Галоидсодержащих молекул, для которых имеется полностью интерпретированный ФЭС с отнесением всех полос к МО определенного типа сравнительно немного. В настоящей работе они взяты за основу для определения наклона прямых при корреляции данных посредством уравнения (I). Указанные прямые могут быть использованы для проверки правильности интерпретации ФЭС более сложных галоидсодержащих молекул. Особенно полезную информацию из указанных зависимостей можно извлечь в случае молекул, содержащих несколько конкурирующих центров ионизации.

Следует отметить, что указанным линейностям удовлетворяют также галоидсодержащие металлоорганические соединения

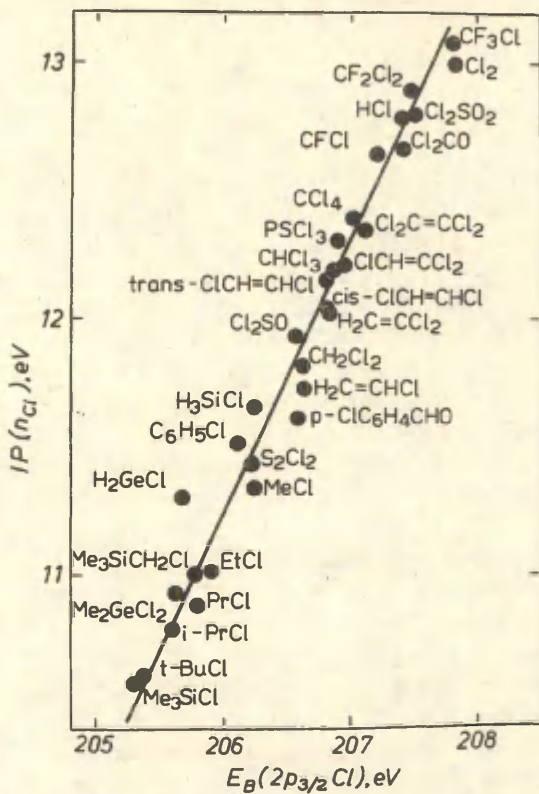


Рис. I. Зависимость  $IP(n_{Cl})$  неподеленной электронной пары валентной оболочки хлора от энергии связи  $E_B(2p_{3/2}Cl)$  электронов этого же атома.

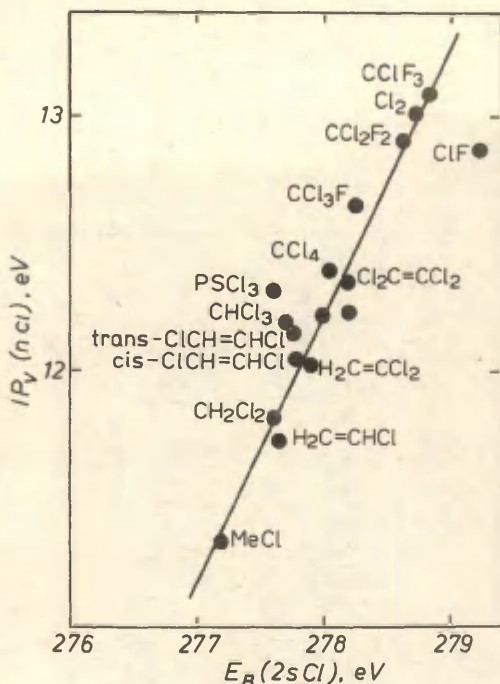


Рис. 2. Зависимость  $IP(n_{Cl})$  неподеленной электронной пары валентной оболочки хлора от энергии связи  $2s$ -электронов

$Mn(CO)_5NaI$ , которые не указаны на рисунках 1 и 2. Зато двухатомные межгалогидные соединения различных галогенов ( $ClF$ ,  $ICl$  и т.д.) отклоняются заметно, что, видимо, объясняется тем, что в таких молекулах не удастся определить надежно  $IP$  неподеленных пар. На рис. 1 обращает на себя внимание отклонение от общей зависимости ряда соединений типа  $XCl_4$ , где  $X = Si, Ge, Sn, Tl, V$ , которые попадают на самостоятельную прямую:

Таблица 2

Результаты регрессионного анализа в координатах уравнения (I)<sup>a</sup>

| №<br>пп | Класс<br>соеди-<br>нений | ЭСХА<br>уро-<br>вень | -a             | b            | $\frac{b}{r}$ | $\frac{s}{s}$ | $\frac{r}{n}$ |
|---------|--------------------------|----------------------|----------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| 1.      | XCl                      | 2p <sub>3/2</sub>    | 205.83(4.81)   | 1.053(0.023) | 0.993         | 0.11          | 30            |
| 2.      | XCl                      | 2s                   | 272.57(22.41)  | 1.024(0.080) | 0.962         | 0.14          | 15            |
| 3.      | XBr                      | 3d <sub>5/2</sub>    | 64.49(6.82)    | 0.987(0.089) | 0.973         | 0.24          | 9             |
| 4.      | XI                       | 3d <sub>5/2</sub>    | 537.24(20.36)  | 0.873(0.032) | 0.993         | 0.08          | 12            |
| 5.      | XF                       | 1s                   | 1132.81(33.14) | 1.655(0.047) | 0.991         | 0.22          | 26            |

a -- IP и  $E_B^{I3}$  выражены в электронвольтах, в скобках за константами указаны стандартные погрешности,

b -- коэффициент корреляции,

s -- стандартное отклонение в электронвольтах,

n -- число точек в выборке.

$$IP(n_{Cl}) = 0.776(0.015) E_B(2p_{3/2}Cl) - 147.85(3.13) \quad (2)$$

$$r=0.999, s=0.01 \quad B, n=5$$

Существование этой самостоятельной зависимости для этих соединений является неожиданным, так как такие соединения кремния и германия как  $Me_3SiCl$ ,  $H_3SiCl$ ,  $Me_3SiCH_2Cl$ ,  $H_3GeCl$  и  $Me_2GeCl_2$  не отклоняются существенно от основной зависимости. Данные по энергиям связи 2s-электронов хлора этих соединений, к сожалению, отсутствуют.

На основе зависимостей из табл. 2, могут быть сделаны некоторые заключения относительно влияния факторов строения на центр ионизации в галоидсодержащих соединениях. Заместители, видимо, имеют одинаковый механизм влияния как на валентные, так и на довольно глуболежащие внутренние электронные оболочки атома галогена в составе молекулы. Напрашивается вывод, что существование дополнительных электрон-

ных оболочек в случае галоидов высших периодов существенно-го влияния на механизм действия заместителя в молекуле не имеет. Следовательно, механизм влияния заместителя на центр ионизации должен быть в принципе одинаковым и для разных галоидов в качестве центра ионизации. Тем более, что в случае галоидов (за исключением фтора) неподеленная пара электронов локализована довольно четко на атоме галоида.

Исходя из этого предположения можно ожидать существования зависимостей типа

$$IP(n_X) = a' + b'IP(n_Y), \quad (3)$$

где  $a'$  и  $b'$  константы, а  $X$  и  $Y$  галоиды. Действительно, оказывается, что для широкого круга самых разнообразных (алкильные, электроотрицательные, ароматные, с кратными связями) заместителей и даже для некоторых элементоорганических комплексов зависимость типа (3) соблюдается довольно четко. В табл. 3 приведены результаты статистической обработки данных по указанному уравнению. При диапазоне изменения  $IP$  для хлорсодержащих соединений 5 эВ, бромсодержащих 4 эВ и для йодпроизводных 2,5 эВ стандартное отклонение сравнимо с установленной экспериментальной погрешностью при определении вертикальной  $IP$  из ФЭС.

Зависимости из табл. 3 иллюстрированы на рис. 3 и 4, где для различных заместителей сопоставлены усредненные  $IP$  (из табл. I) хлоридов против усредненных  $IP$  бромидов и соответственно бромидов против йодидов\*.

Значения  $IP$  атомов галоидов (обозначаемые  $x_{atom}$  на рис. 3 и 4) вычислены с учетом спин-орбитального расщепления в спектре<sup>15</sup>.

Зависимостям из табл. 3 удовлетворяют также все металлоорганические комплексы и соли одновалентных металлов с известными ФЭС. Исключения не составляют также соединения, в которых галоид непосредственно присоединен к кремнию или

---

\* Надо отметить, что на рис. 3 и 4 не нанесены все имеющиеся в табл. I значения  $IP$ .

Таблица 3

Статистическая обработка данных по уравнению (3) из текста<sup>а</sup>

| №<br>пп         | X  | Y  | -a'          | b'           | r     | s    | n  |
|-----------------|----|----|--------------|--------------|-------|------|----|
| 1.              | Cl | Br | 1.821(0.179) | 1.229(0.016) | 0.996 | 0.11 | 49 |
| 2. <sup>б</sup> | Cl | Br | 1.941(0.116) | 1.238(0.010) | 0.999 | 0.05 | 39 |
| 3.              | Br | I  | 2.329(0.292) | 1.323(0.030) | 0.993 | 0.11 | 30 |
| 4. <sup>в</sup> | Br | I  | 1.312(0.156) | 1.219(0.016) | 0.998 | 0.05 | 23 |

а -- см. примечания к таблице 2.

б -- исключены следующие значения:  $\text{Me}_3\text{SiX}$ ,  $2\text{-XB}_5\text{H}_8$ ,  $\text{KX}$ ,  $\text{CsX}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{X}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ ,  $\text{H}_3\text{SiX}$ ,  $\text{MeCOX}$ ,  $\text{Me}_2\text{NX}$ ,  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFX}$ .

в -- исключены следующие значения:  $\text{CF}_3\text{X}$ ,  $\text{FX}$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ ,  $\text{TiX}$ ,  $\text{InX}$ ,  $\text{CsX}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ .

германию ( $\text{H}_3\text{SiHal}$ ,  $\text{H}_3\text{GeHal}$ ,  $\text{F}_3\text{SiHal}$ ) или же имеет заместитель с  $\text{Li}$ -системой (фенильный, бензильный, винильный или аллильный). Кроме того, обращает на себя внимание то обстоятельство, что на прямую попадают и соединения с несколькими атомами с неподеленными парами и зачастую трудноинтерпретируемыми ЭЭС. Примерами могут служить соединения  $\text{HalNO}^{16}$ ,  $\text{MeCOHal}^{10}$ ,  $\text{HalCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^{17}$ ,  $\text{HalCH}_2\text{COOH}^{18}$ ,  $\text{HalNMe}_2^{19}$ ,

$\text{HalNH}_2^{20,21}$ . Для соединений  $\text{PF}_2\text{Hal}$  возникает несоответствие в случае  $\text{Hal}=\text{Cl}$ . В работе<sup>22</sup>  $\text{IP}(n_{\text{Cl}})$  идентифицируется как вторая полоса (12.8 эВ), хотя по уравнению I таблицы 3 получим значение 11.9 эВ. Видимо, имеет место значительное смешивание  $n_{\text{Cl}}$  и P-F полос, которое не принято в учет в данной схеме. Довольно сложная проблема возникает при определении полос соответствующих ионизации неподеленных пар галоидов в соединениях типа  $\text{HalSCN}^{23}$ . На основе того же уравнения мы предложим в  $\text{ClSCN}$   $\text{IP}(n_{\text{Cl}}) = 13.05$  эВ, а полоса 13.28 эВ, видимо, появляется из-за колебательного возбуж-

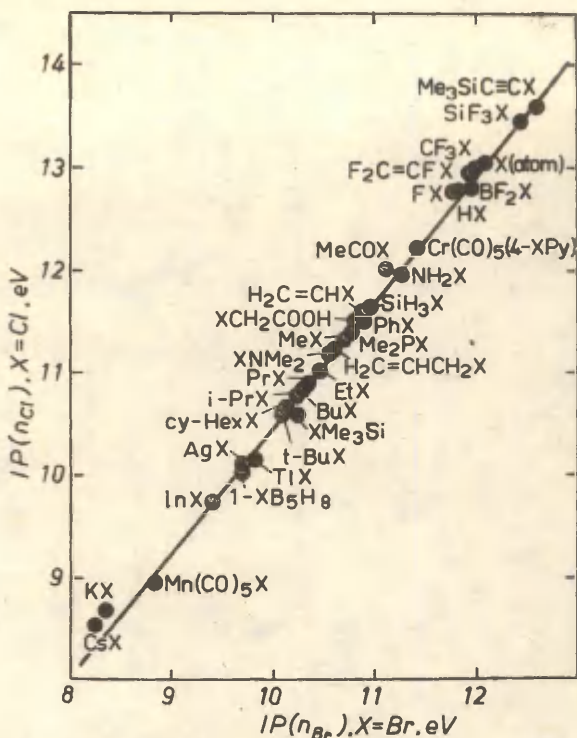


Рис. 3. Линейная зависимость между  $IP$  неподеленных электронных пар хлора и брома.

дения (как впрочем и предполагают авторы<sup>23</sup>). На основании *ab initio* расчетов на базисе STO-3G в указанной работе считают, что в  $BrSCN$   $7a'$  (12.39) и  $2a''$  (12.65) являются компонентами расщепленной полосы брома. Но так как для расчета локализованных МО подход теоремы Куупмана не наименее подходящий, такой вывод кажется сомнительным. Действительно, уравнению (3) лучше всего удовлетворяет пара 11.89 и 12.39 эВ, которая дает усредненный  $IP(n_{Br}) = 12.14$  эВ. Впрочем, при

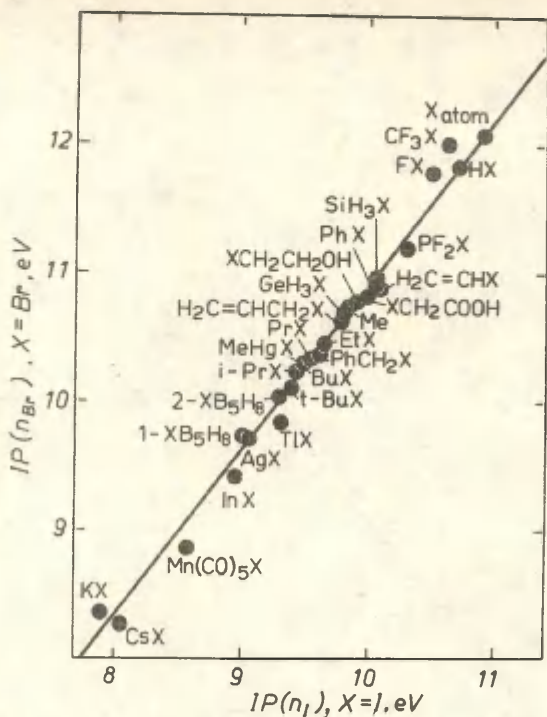


Рис. 4. Линейная зависимость между  $IP$  неподеленных электронных пар брома и йода.

такой интерпретации выполняется лучше и "правило сумм"<sup>24</sup>.

Интерпретация<sup>25</sup> ФЭС  $Me_3SiC \equiv CHaI$  в случае  $HaI = Cl$  и  $Br$  совпадает с нашей, но в случае  $HaI = I$  предложен  $IP(n_I) = 11.8$  эВ, что соответствует третьей полосе в ФЭС и не удовлетворяет уравнению из табл. 3. Мы предлагаем значение  $11.0$  эВ, что, возможно, соответствует вертикальному  $IP$  второй полосы, которая также относится к типу симметрии  $e$  (в работе<sup>25</sup> приведено лишь адиабатическое значение  $IP_a = 10.4$  эВ для этой полосы).

Если галоид связан непосредственно с  $\pi$ -системой тройной связи, то согласно представлениям МО нельзя ожидать появления в ФЭС полос неподеленных пар в вышеуказанном смысле<sup>26</sup>. К этой группе относятся соединения  $HC \equiv CNaI$ ,  $NaIC \equiv CNaI$  и  $NaICN$ . В общих чертах сюда же можно включить и межгалоидные соединения как было указано выше. В этих случаях орбитали неподеленных пар галоидов из-за симметрии смешиваются с орбиталями  $\pi$ -системы и локализованной у галоида можно считать лишь одну пару на  $sp$ -гибридной орбитали осевой симметрии. Анализ ФЭС этих соединений с этой точки зрения приведен в работах<sup>26--28</sup>. Проведенный в<sup>29</sup> расчет с приближенными Хартри-фоковскими волновыми функциями указывает на аномальную прочность связей, соседних с тройной связью. Проявляется значительный сдвиг  $\pi$ -электронов последней на соседнюю связь, причем распределение заряда в области самой тройной связи мало зависит от заместителя. Видимо, в этих соединениях делокализация орбиталей (в данном случае  $p$ - $\pi$  смешивание) выражена так ясно, что применение концепции локализованных орбиталей становится неоправданным. Вследствие этого, в свою очередь, невозможно определить полосы неподеленных пар. В то же время в ФЭС соединений, в которых атом галоида присоединен к  $\pi$ -системе двойных связей (замещенные алкены) или к ароматическому кольцу (галоидпроизводные бензола), имеются линии, удовлетворяющие указанным зависимостям, что объясняется существованием у галоидов в составе атих соединений неподеленных пар, которые из-за различающейся симметрии орбиталей неспособны к взаимодействию с  $\pi$ -электронной системой\*.

Используя зависимости из табл. 3, можно, видимо, с определенной достоверностью определить значения усредненных в вышеуказанном смысле IP неподеленных пар других галоидов, если имеются предположения относительно IP одного галоида в аналогичном соединении. Хотя такие зависимости сами по себе

\* В ФЭС таких соединений сопряженная  $p$ -орбиталь галогена в отличие от несопряженной дает полосу с довольно интенсивной колебательной структурой, что облегчает идентификацию.

не позволяют идентифицировать ФЭС, они, учитывая их общность и сравнительно высокую статистическую достоверность, могут быть полезными при проверке правильности возможной интерпретации ФЭС галоидсодержащих молекул. Разумеется, существует некоторая возможность заблуждения и при использовании указанных зависимостей. Примером неоднозначности определения IP галоидов по методу сопоставления служат галоидзамещенные адамантана. Для 1-Cl и 1-Br замещенных адамантана Ворлей<sup>30</sup> предлагает определенные из ФЭС значения  $IP(n_{Cl}) = 11.0$  эВ и  $IP(n_{Br}) = 10.45$  эВ, соответственно. Эти значения действительно удовлетворяют первому уравнению из табл. 3, но этому же уравнению удовлетворяют и первые IP названных соединений -- 9.89 эВ и 9.68 эВ. Правильная интерпретация этих спектров, на наш взгляд, затруднительна, так как четко не определены все линии в спектре.

Ионизация неподеленных пар фтора характеризуется в ФЭС широкими линиями в области спектра, которая обычно соответствует ионизации электронов химических связей. Поэтому эти линии интерпретируются в спектрах крайне редко и интерпретации разных авторов не согласуются между собой.

С одной стороны, можно предполагать, что поскольку электронная структура фтора не является исключением среди галогенов, то поэтому в случае фторсодержащих соединений в принципе также применима вышеизложенная процедура вычисления усредненных IP неподеленных пар фтора. Исходя из этого, можно ожидать для фторсодержащих соединений соблюдения вполне аналогичной линейной зависимости (I). В данном случае же имеются определенные трудности при установлении наклона соответствующей прямой, так как существует весьма малое количество ФЭС этих соединений с достоверно идентифицированными полосами. Проблемы возникают даже с алкильными заместителями. Предполагая существование нормальной линейной зависимости для всех соединений, мы должны вопреки всем ожиданиям (обычно идентифицируют энергию  $n_F$ -полосы в районе  $\sim 17$  эВ) признать в метил- и этилфториде первую полосу в ФЭС ответственной за ионизацию фтора. Последнее эквивалентно утверждению, что в алкилфторидах фтор ионизируется легче, чем C-H и

C—C связи\*. Но C—Cl и C—Br связи ионизируются и по этой схеме легче, чем фтор. При таком подходе мы действительно получим удовлетворительную линейную зависимость между  $IP(n_F)$  и энергией связи  $1s$ -электронов фтора. При этом странным кажется все же тот факт, что полученная прямая имеет наклон (см. табл. 2), существенно отличный от единицы и молекулы  $F_2$  и  $CF_4$ , для которых существует надежная интерпретация спектра, отклоняются от установленной зависимости (см. рис. 5) в сторону уменьшения наклона (ближе к единице). Остальные точки с установленной интерпретацией спектра удовлетворяют нашей зависимости\*\*.

При первом подходе имеет смысл сопоставления приведенных  $IP$  разных галоидсодержащих соединений по уравнению (3) (см. уравнение в табл. 3). Действительно, при предложенной выше интерпретации ФЭС алкилфторидов существует линейная зависимость для довольно обширного набора заместителей при фторе и хлоре. Этой же зависимости удовлетворяют значения приведенных  $IP$  атомов фтора и хлора<sup>15</sup>, но явно отклоняются  $GeH_2F$ ,  $SiH_3F$  и  $SiF_4$ , для которых существует интерпретация ФЭС<sup>9</sup>.

Согласно альтернативному и притом наиболее распространенному подходу такого типа, фтор составляет исключение среди галоидов в том смысле, что невозможно выделить в ФЭС фторсодержащих соединений линий, соответствующих неподеленным парам. Очевидно, что при таком подходе не следовало бы ожидать какой-нибудь удовлетворительной зависимости типа уравнения (1) и (3) и линейная зависимость в табл. 2 являлась бы случайностью. В пользу указанного альтернативного подхода свидетельствует в первую очередь форма линий фтора в спектре и результаты квантовохимических расчетов.

\* Так поступают впрочем и авторы работы<sup>31</sup> (в отличие от<sup>32</sup>), которые придерживаются традиционного подхода при анализе ФЭС молекулы  $GNF_3$ .

\*\* Существующая интерпретация ФЭС<sup>9</sup>  $NF_3$  и  $PF_3$  приводит к несколько завышенным значениям усредненных  $IP(n_F)$  (17,33 эВ и 17,0 эВ, соответственно).

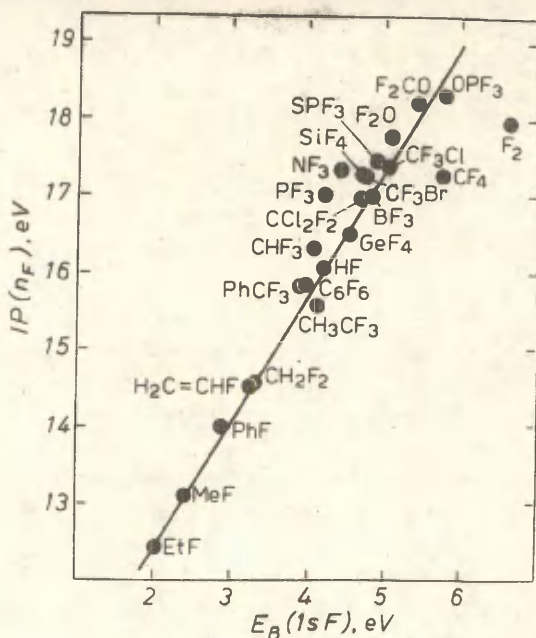


Рис. 5. Зависимость  $IP(n_F)$  неподеленной электронной пары валентной оболочки фтора (см. текст) от энергии связи  $1s$ -электронов фтора.

В настоящее время имеется слишком мало данных по энергиям связи  $1s$ -электронов фтора, измеренных методом ЭСХА и надежно интерпретированных  $\Phi\text{ЭС}$  фторсодержащих соединений в ультрафиолетовой области для более-менее однозначного выбора между двумя возможными подходами.

Для проверки правильности интерпретации  $IP(n_X)$  неподеленных пар в  $\Phi\text{ЭС}$  нами предложена также эмпирическая зависимость

$$IP(n_X) = a'' + b'' \Delta \nu_{\text{PhOH}}, \quad (4)$$

где  $a$  и  $b$  — константы между  $IP$  неподеленной пары основания и сдвигом частот валентных  $OH$ -колебаний фенола при комплексообразовании с основанием в  $CCl_4$ . Зависимость (4) нами ранее проверялась на примере спиртов<sup>33</sup>, простых эфиров<sup>34</sup> и нитрилов<sup>35</sup>.

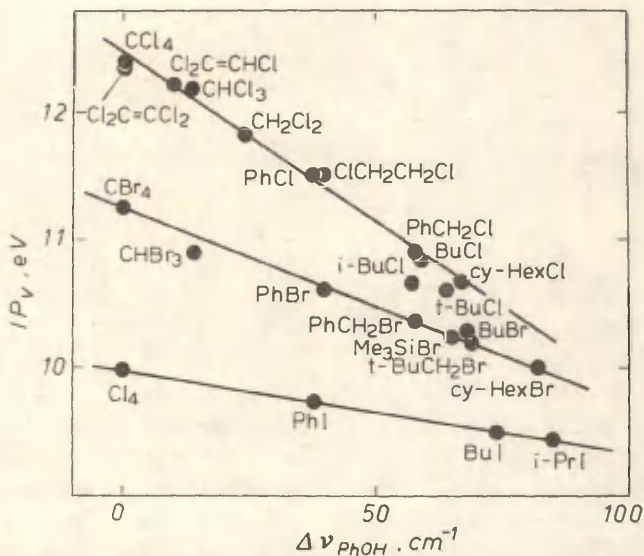


Рис. 6. Зависимость усредненных  $IP$  неподеленных пар галоидов от сдвигов частот валентных  $OH$ -колебаний фенола при комплексообразовании в  $CCl_4$ .

Несмотря на то, что сдвиги линии фенола при образовании водородной связи с участием неподеленных пар галоидов относительно небольшие и точность определения значения сдвига невысокая, наблюдается статистически вполне определенная корреляция для хлор-, бром- и йодсодержащих соединений. Результаты регрессионного анализа в координатах уравнения (4) приведены в табл. 4. Соответствующие прямые изображены на

Таблица 4

Результаты регрессионного анализа по уравнению (4)<sup>a</sup>

| №<br>пп | Класс со-<br>единений | a''         | b''          | r     | s    | n  |
|---------|-----------------------|-------------|--------------|-------|------|----|
| 1.      | XCl                   | 12.45(0.04) | 0.026(0.001) | 0.993 | 0.09 | 10 |
| 2.      | XBr                   | 11.18(0.04) | 0.014(0.001) | 0.991 | 0.06 | 8  |
| 3.      | XI                    | 9.99(0.01)  | 0.006(0.001) | 0.999 | 0.01 | 4  |

a -- IP измерены в электронвольтах, а  $\Delta \nu_{\text{PhOH}}$  в обратных сантиметрах, остальные обозначения см. примечания к табл. 2.

рис. 6, откуда видно, что сдвиги частот при образовании комплекса с фенолом наиболее значительно зависят от изменения IP хлоридов, а сдвиги йодидов сравнительно малочувствительны.

Взвешенные средние IP неподеленных пар галоидов не зависят от галоид-галоид  $r_{\text{II}} - r_{\text{II}}$  взаимодействий в случае нескольких эквивалентных атомов галоида в молекуле и можно думать, что на них действует только индукционное влияние заместителей или взаимодействие с некоторыми связывающими орбиталями. Поэтому можно ожидать соблюдения общей зависимости таких IP от полярных констант заместителей Тафта  $\sigma^*$ . Такая зависимость действительно существует. Результаты статистической обработки данных приведены в табл. 5 (см. также<sup>37</sup>).

В уравнения из табл. 5 не включены соединения с алкильными заместителями и галоидгидриды, так как в этих соединениях наряду с индукционным эффектом превалирующее значение имеет эффект поляризации<sup>37</sup>. Оказывается, что для электроотрицательных заместителей определяющим является индукционный эффект.

Таблица 5

Зависимость усредненных IP галоидов от полярных констант заместителей Тафта по уравнению  $IP = a'' + b''\sigma^+$

| №<br>пп | Класс соединений | $a''$       | $b'''$     | $r$   | $s$  | $n$ |
|---------|------------------|-------------|------------|-------|------|-----|
| 1.      | XC1              | 11.31(0.03) | 0.48(0.02) | 0,974 | 0.13 | 40  |
| 2.      | XBr              | 10.58(0.05) | 0.42(0.03) | 0.969 | 0.16 | 19  |
| 3.      | XI               | 9.75(0.04)  | 0.35(0.03) | 0.953 | 0.15 | 14  |

## Литература

1. D. Betteridge and M. Thompson, J. Mol. Struc., 21, 341(1974).
2. T. Koopmans, Physica, 1, 104(1933).
3. R. Hoffmann, Accounts of Chem. Research, 4, 1(1971).
4. J.L. Ragle, I.A. Stenhouse, D.C. Frost, and C.A. McDowell, J. Chem. Phys., 53, 178(1970).
5. H.J. Lempka, T.R. Passmore, and W.C. Price, Proc. R. Soc., A304, 53(1968).
6. J.A. Hashmall and E. Heilbronner, Angew. Chem., 82, 320(1970).
7. R.G. Dromey and J.B. Peel, J. Molec. Structure, 23, 53(1974).
8. W.L. Jolly and A.A. Bakke, J. Am. Chem. Soc. 98, 6500(1976).
9. В.И. Вовна, Ф.И. Вилесов. Успехи фотоники, 5, 3(1975).
10. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achida, T. Yamazaki, and S. Iwata, Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, Halsted Press, New York, 1981.
11. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, этот журнал, 17, 460(1980).
12. J.A. Hashmall, B.E. Mills, D.A. Shirley, and A. Streitwieser, Jr., J. Am. Chem. Soc., 94, 4445(1972).
13. A.A. Bakke, Hsiang-Wen Chen, and W.L. Jolly, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena, 20, 333(1980).
14. L.R. Thorne and J.L. Beauchamp, J. Chem. Phys., 74, 5100(1981).

15. М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., 1962.
16. D.C. Frost, S.T. Lee, C.A. McDowell, and N.P.C. Westwood, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena, 7, 331(1975).
17. A.D. Baker, C. Betteridge, N.R. Kemp, and R.E. Kirby, Analyt. Chem., 43, 375(1971).
3. I. Watanabe, Y. Yokoyama, and S. Ikeda, Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 1959(1973).
19. F. Carnovale, T.-H. Gan, and J.B. Peel, Austr. J. Chem., 32, 719(1979).
20. D.C. Frost, C. Kirby, C.A. McDowell, and N.P.C. Westwood, J. Am. Chem. Soc., 103, 4428(1981).
21. E. Nagy-Felsobuki, G.B. Peel, and G.D. Willett, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena, 13, 17(1978).
22. S. Cradock, and D.W.H. Rankin, Farad. Trans. II, 6, 940(1972).
23. D.C. Frost, C.B. MacDonald, C.A. McDowell, and N.P.C. Westwood, J. Am. Chem. Soc., 103, 4423(1981).
24. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, H. Matsumoto, and S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 373(1973).
25. G. Bieri, F. Brogli, and E. Heilbronner, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena, 1, 67(1973).
26. E. Heilbronner, V. Hornung, and K.A. Muszkat, Helv. Chim. Acta, 53, 347(1970).
27. H.J. Haink, E. Heilbronner, V. Hornung, and E. Kloster-Jensen, Helv. Chim. Acta, 53, 1073(1970).
28. G. Bieri, Chem. Phys. Lett., 46, 107(1977).
29. P. Politzer and S.D. Kasten, J. Phys. Chem., 80, 283(1976).
30. S.D. Worley, G.D. Mateescu, C.W. McFarland. R.C. Fort, Jr., and C.F. Sheley, J. Am. Chem. Soc., 95, 7580(1973).
31. A.W. Potts, H.J. Lempka, D.G. Streets, and W.C. Price, Phil. Transactions, 268, 59(1970).
32. C.R. Brundle, M.B. Robin, and H. Basch, J. Chem. Phys., 53, 2196(1970).
33. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Этот журнал, 20, 45(1983).
34. У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель. Этот журнал, 20, 204(1983).

35. У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель. Этот журнал, 20, 226(1983).
36. И.А. Коппель, А.Й. Пав. Этот журнал, П, 121(1974).
37. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Этот журнал, 18, 366(1981).

УДК: 541.614 + 541.132

ДИССОЦИАЦИЯ 2-, 3- и 4-ЗАМЕЩЕННЫХ  
АДАМАНТАН-І-КАРБОКСИЛЬНЫХ КИСЛОТ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

И.А. Коппель, Л.А. Морецкая, В.И. Лантвояев,  
Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл

Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского  
госуниверситета, 202400 Тарту, ЭССР  
Химфак Ленинградского университета, 199004 Ленинград

Поступило 14 октября 1983 г.

Методом потенциометрического титрования (тит-  
рант- $\text{Bu}_4\text{NOH}$ ) определены  $\text{pK}_a$  диссоциации ряда  
2-, 3- и 4-замещенных адамантан-І-карбоксильных  
кислот и некоторых алифатических кислот  $\text{XCOOH}$  в  
среде диметилсульфоксида.

Установлено, что влияние строения кислоты на  
указанные величины коррелируется с индукционными  
константами Тафта. Обсуждена природа проводимости  
полярных эффектов заместителей через некоторые али-  
циклические системы.

Проблема изучения проводимости индукционного влияния  
заместителей через различные по своей химической природе  
алициклические системы к настоящему времени еще далека от  
удовлетворительного решения<sup>1</sup>. При этом наиболее широко и  
подробно обсуждался вопрос о механизме передачи через указан-  
ные циклические фрагменты. Приведены (см. монографию<sup>1</sup> как  
для обзора проблемы, так и для соответствующих ссылок) раз-  
личные доводы как в пользу влияния индукционного эффекта  
только через пространство, так и только посредством передачи

через химические связи. Естественно, что представлены и соображения, согласно которым индукционный эффект передается одновременно по двум независимым каналам -- по связям и через пространство как внутри цикла, так и вокруг последнего по механизму простого (электростатического) эффекта поля. В последнее время сторонниками второго механизма представлены некоторые новые дополнительные теоретические аргументы<sup>2</sup> в пользу концепции эффекта поля.

Недостаточно решена и весьма важная в практическом и теоретическом плане проблема зависимости фактора проводимости индукционного эффекта данного цикла

$$Z_{\text{цикл}}^* = \rho_{\text{цикл}Y}^* / \rho_Y^* \quad (I)$$

где  $\rho_{\text{цикл}Y}^*$  и  $\rho_Y^*$  относятся, соответственно, к системам X-цикл-Y и X-Y и представляют собой чувствительности свойства ( $\rho_{K_a}$ ,  $\log k$ ) систем с алициклическим проводящим фрагментом и без него к варьированию заместителя X. от реакционной серии и среды<sup>1</sup>. Хотя сам факт зависимости величин  $Z_{\text{цикл}}^*$  от указанных факторов представляется неоспоримым<sup>1</sup>, до сих пор не выяснены даже основные тенденции изменения эмпирически найденных проводимости различных алициклов от конкретной химической реакции и как от природы, так и от состава реакционной среды.

С другой стороны, найдено, что вычисленные согласно формуле (I) величины  $Z_{\text{цикл}}^*$  для всех реакционных серий и сред всегда больше (или равны)<sup>1</sup> предсказанных на основе соотношения

$$Z_{\text{цикл}}^* = \sum_1 Z_c^* n_1 = Z_{\text{связи}}^* \quad (2)$$

где  $Z_c^*$  -- фактор индукционной проводимости  $\text{CH}_2$  фрагмента для серии  $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$  где  $n$  -- число атомов углерода в цепи между заместителем X и реакционным центром Y.

базирующегося на представлениях о передаче индукционного эффекта через связи. К сожалению, имеющийся экспериментальный

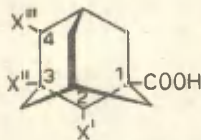
материал не позволяет с полной уверенностью судить о том, связано ли указанное несоответствие между эмпирически определенной (уравнение (1)) и вычисленной согласно формуле (2) факторами проводимости алицикла с дополнительным переносом индукционного влияния по механизму эффекта поля (через пространство) согласно формуле (3)

$$Z_{\text{цикл}}^{\text{ж}}(\text{форм. I}) = Z_{\text{цикл}}^{\text{ж}}(\text{форм. 2}) + Z_{\text{цикл}}^{\text{ж}}(\text{через поле}) \quad (3)$$

или некоторой неуниверсальностью (непостоянством) фактора затухания  $Z_{\text{с}}^{\text{ж}}$ , характерному алифатическому углеродному фрагменту  $\text{CH}_2$ .

Естественно, что указанное неравенство может быть связано и обеими этими причинами. Ограниченный круг привлеченных к изучению типов химических реакций (диссоциация карбоксильных кислот, гидролиз их сложных эфиров и взаимодействие карбоксильных кислот с дифенилдиазометаном) и использование только гидроксильных растворителей (водные или водно-органические среды) затрудняют решение вышеуказанных проблем<sup>1</sup>.

Настоящая работа предпринята с целью изучения эффекта неводного диполярного апротонного растворителя -- диметилсульфоксида на индукционную проводимость адамантанового цикла на примере реакции кислотной диссоциации ряда 2-, 3- и 4-замещенных адамантан-1-карбоксильных кислот (I). Ранее указанная реакция подробно изучалась в водном этаноле как одним из нас<sup>3--5</sup>, так и двумя другими группами<sup>6, 7</sup>.



(I)

#### Экспериментальная часть

Реактивы. ДМСО очищали модифицируя методику Ричи<sup>8</sup> и Фалеева<sup>9</sup>. После сушки ДМСО (х.ч.) над молекулярным ситом (4А) и ВаО была проведена перегонка ДМСО над  $\text{CaH}_2$  в токе ар-

гона. Вторичную перегонку полученного продукта провели над димсилом натрия, приготовленного из амида натрия и ДМСО. Чистоту ДМСО определили потенциометрическим титрованием раствором гидроокиси тетрабутиламмония в смеси изопропилового спирта и бензола. Содержание кислых примесей не более  $6 \times 10^{-4}$  моль/л, удельная электропроводность  $\kappa$  не более  $1 \times 10^{-7}$   $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Бензол сушили  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли над натриевой проволокой.

Изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (марки х.ч.) очищали осушая его сначала  $\text{CaCl}_2$ , а затем  $\text{BaO}$  и подвергали затем дважды фракционной перегонке.

Раствор  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$  готовился по Денешу<sup>10</sup> из  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$  и окиси серебра в изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и очищался пропусканием через колонку, заполненную анионитом амберлит IRA-400 фирмы "Серва". Концентрацию гидроокиси в смеси изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  (1 : 4) определяли ежедневно потенциометрическим титрованием с бензойной кислотой в ДМСО. При хранении указанного раствора гидроокиси в холодильнике ее концентрация меняется мало.

2,6-динитрофенол имел т.пл.  $62.5^\circ\text{C}$ , фенол  $41.5^\circ\text{C}$ .

Перхлорат тетраэтиламмония приготовлен согласно источнику II.

Бензойная кислота (х.ч.) очищена сублимацией.

Синтез и очистка всех использованных в настоящей работе 2-, 3- и 4-замещенных адамантан-1-карбоксильных кислот были уже подробно описаны одним из нас<sup>3-5</sup>. Использовались те же образцы, что и в указанных работах.

Для определения необходимой для вычисления по формуле (I) значений  $Z_{\text{цикл}}^{\text{ж}}$  величины  $\rho^{\text{ж}} \text{XCOOH}$  измерены также  $\text{pK}_a$  следующих алифатических карбоксильных кислот  $\text{XCOOH}$  в ДМСО ( $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_3\text{C}, \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2, \text{CH}_3\text{OCH}_2, \text{CH}_2\text{F}, \text{HC} \equiv \text{C}, \text{CF}_3, \text{AdCH}_2$ ). Для изучения зависимости этих величин от строения, значения  $\text{pK}_a$  из данной работы и соответствующие литературные данные<sup>9, 12-14</sup> были подвергнуты совместному статистическому анализу в рамках формализма уравнения Тафта (см. ниже). Оказывается, что как правило, измеренные в настоящей работе

величины  $pK_a$  кислот  $XC(=O)OH$  хорошо совместимы с литературными данными.

Подробное описание указанных экспериментов и численные значения соответствующих  $pK_a$  перечисленных алифатических кислот будут приведены в отдельной публикации.

Методика потенциометрического измерения  $pK_a$  кислот в ДМСО была использована уже для определения  $pK_a$  сильноокислых спиртов<sup>I5</sup>. Ниже будет дано более подробное описание указанной методики (см. также<sup>II</sup>).

Измерения проводили на pH метре pH-262, который был использован как милливольтметр со шкалой от -800 до 1000 мВ. Использовали стеклянный электрод марки НСТ или Радиометр А 2222В, заполненный ртутью<sup>8</sup>. Последний ускоряет время установления электродного равновесия и приводит к возможности измерять потенциал электрода (изменяется внутреннее сопротивление последнего) в подходящей области. После измерения электрод тщательно промывали дистиллированной водой и абсолютным этанолом и высушивали. Электрод хранился в чистом ДМСО.

В качестве электрода сравнения применялся  $Ag/0.01M AgNO_3$ . (в ДМСО) электрод, солевой мостик был заполнен 0,1 М раствором  $Et_4NClO_4$ .

Термостатированная ячейка имела отверстия для электродов, бюретки, ввода и вывода аргона. Аргон предварительно пропускался через колонку с аскаритом, а затем через склянку ДМСО для насыщения газа парами растворителя.

Титрант приливали из микробюретки порциями по 0.02--0.05 мл. Верхняя часть бюретки закрывалась тефлоновой пробкой и трубкой в закрытую систему для защиты титранта от  $CO_2$  и влаги. Перемешивался раствор током аргона. Время достижения равновесия потенциала электрода около 1-2 минут, а около точки нейтрализации до 5 мин. Концентрации титруемых растворов колебались от  $(1-8) \times 10^{-3}$  моль/л, концентрация титранта была, как правило, в пределах  $(2-5) \times 10^{-2}$  моль/л. Калибрование стеклянного электрода проводили используя в качестве опорных точек  $pK_a$  бензойной кислоты  $(11.0)^{I6}$ , 2,6-( $NO_2$ )<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH  $(4.9)^{I6}$  и фенола  $(16.9)^{I6}$ . Калибровочную прямую строили в координатах E(мВ) --  $pH$ ,

$$\text{где } p_{\text{aH}} = -\log a_{\text{H}^+} \text{ и } a_{\text{H}^+} = \frac{[\text{A}^-] f_{\text{A}^-}}{[\text{AH}] f_{\text{AH}} \cdot K_{\text{A}^-}},$$

а  $[\text{A}^-]$  и  $[\text{AH}]$  -- концентрации анионной и нейтральной форм кислоты  $\text{AH}$ ,  $f_{\text{A}^-}$  и  $f_{\text{AH}}$  -- их коэффициенты активности.

Наклон калибровочной прямой не отличался в пределах погрешностей его определения от теоретической (59.1). Наблюдался, однако, некоторый параллельный дрейф калибровочной прямой по Е-оси. Такой же сдвиг имеет место и для образцов ДМСО различного приготовления (см. также работу<sup>11</sup>).

Перед каждой серией опытов ежедневно для проверки исправности работы электродной системы проводили дополнительное калибрование последней титрованием бензойной кислоты.

На основе кривых титрования и результатов калибрования электрода вычислялись величины  $pK_{\text{a}}$  исследуемых слабых органических кислот (за реперную точку для абсолютного калибрования шкалы взята  $pK_{\text{a}}$  для бензойной кислоты, равная 11.0):

$$pK_{\text{a}} = p_{\text{aH}} + \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} + \log f_{\text{A}^-}$$

Величины  $\log f_{\text{A}^-}$  -- вычислены формально на основе значений ионной силы раствора, используя уравнение Дебая-Хюккеля для ДМСО в виде:  $-\log f_{\text{A}^-} = 1.1\sqrt{I}$ , коэффициент  $f_{\text{AH}}$  принят равной единице. Поправки от вычисленной таким образом  $-\log f_{\text{A}^-}$  не превышают 0.04--0.09 log единиц.

Как правило, вычисленные для различных соотношений  $[\text{AH}]/[\text{A}^-]$  величины  $pK_{\text{a}}$  совпадают в пределах погрешностей определения.

Для каждой кислоты проведено 2--5 титрований. Из средних величин индивидуальных измерений вычислялись средние арифметические значения  $pK_{\text{a}}$ , приведенные в табл. I.

Статистическая обработка соответствующих экспериментальных данных с целью получения необходимых для вычисления  $Z_{\text{цикл}}^*$  значений  $p_{\text{циклу}}^*$  и  $\omega_{\text{у}}^*$  проведена, как правило, с исполь-

Таблица I

$pK_a$  некоторых 2-, 3- и 4-замещенных адамантан-I-карбоксильных кислот в ДМСО

| №<br>пп | Замести-<br>тель  | $pK_a$     | №<br>пп | Замести-<br>тель                   | $pK_a$     |
|---------|-------------------|------------|---------|------------------------------------|------------|
| 1.      | H                 | 13.09±0.11 | 9.      | 3-CH <sub>3</sub>                  | 13.16±0.07 |
| 2.      | 2-NO <sub>2</sub> | 11.20±0.13 | 10.     | 3-CH <sub>2</sub> Br               | 12.65±0.03 |
| 3.      | 2-Br              | 11.88±0.08 | 11.     | 3-CH <sub>2</sub> CO               | 12.33±0.06 |
| 4.      | 2-O=              | 12.79±0.09 | 12.     | 3-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C | 12.52±0.04 |
| 5.      | 3-Br              | 12.11±0.05 | 13.     | 4-Br                               | 12.42±0.03 |
| 6.      | 3-NO <sub>2</sub> | 11.77±0.05 | 14.     | 4-O=                               | 12.38±0.01 |
| 7.      | 3-OH              | 12.66±0.07 | 15.     | 4-NO <sub>2</sub>                  | 12.17±0.09 |
| 8.      | 3-NO <sub>3</sub> | 11.84±0.04 |         |                                    |            |

зованием однопараметрового уравнения Тафта в виде

$$pK_{a(x)} = pK_{a(x)}^0 + \rho_{\text{цикл}}^{\text{X}} \sigma_{\text{X}}^{\text{X}} \quad (\text{адамантан-I-карбоксильные кислоты}) \quad (3)$$

$$\text{или } pK_{a(x)} = pK_{a(x)}^0 + \rho_{\text{Y}}^{\text{X}} \sigma_{\text{X}}^{\text{X}} \quad (\text{алифатические кислоты XCOOH}) \quad (4)$$

Для серий диссоциации 3-замещенных-адамантан-I-карбоксильных кислот и алифатических карбоксильных кислот XCOOH параллельно проведена и корреляция с включением в формулы (3) и (4) дополнительного, т.н. поляризационного члена<sup>17,18</sup>, по аналогии с тем, что было сделано раньше для обработки данных для газофазных кислотно-основных реакций.

$$pK_{a(x)} = pK_{a(x)}^0 + \rho_{\text{цикл}}^{\text{X}} \sigma_{\text{X}}^{\text{X}} + a \Delta R \quad (3a)$$

$$\text{и } pK_{a(x)} = pK_{a(x)}^0 + \rho_{\text{Y}}^{\text{X}} \sigma_{\text{X}}^{\text{X}} + a' \Delta R, \quad (4a)$$

где  $\Delta R = MR_{D(X)} - MR_{D(OH_2)}$ ,  $a$ ,  $a'$ ,  $pK_{a(x)}^0$  -- константы.

Таблица 2

Результаты статистической обработки данных для 2-, 3- и 4-замещенных алмантан-1-карбоксильных кислот и алифатических кислот ХСОН по формулам (3)–(4), (3а) и (4а). Кроме регрессионных коэффициентов этих уравнений приведены также экспериментальные проводимости  $Z_{\text{цикл}}^{\text{эк}}$  алмантанового скелета (формула (1)), предсказанная исходя из формулы (2) при предположке  $Z_{\text{с}}^{\text{эк}} = 0,36$  проводимость по связям этих же систем, формальный вклад эффекта поля  $\Delta$  в брутто проводимость цикла и гипотетический фактор затухания углеродного атома  $Z_{\text{с}}^{\text{эк}}$  вычисленный на основе модели передачи индукционного эффекта только по связям (принимая  $Z_{\text{цикл}}^{\text{эк}}(1) = Z_{\text{с}}^{\text{эк}}$  ОВЯЗИ).

| Реакционная серия        | $\rho K_a^0(x)$ | $-\rho^{\text{эк}}$ | $-a(a')$ | $s$ | $Z_{\text{цикл}}^{\text{эк}}(1)$ | $Z_{\text{с}}^{\text{эк}} = 0,36$ | $Z_{\text{цикл}}^{\text{эк}}(2), \Delta =$ | $Z_{\text{с}}^{\text{эк}}$ | $Z_{\text{цикл}}^{\text{эк}}(1) \text{ ур. (2)}$ | $-Z_{\text{цикл}}^{\text{эк}}(2)$ |
|--------------------------|-----------------|---------------------|----------|-----|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|
|                          |                 |                     |          |     |                                  |                                   |                                            |                            |                                                  |                                   |
| I                        | 2               | 3                   | 4        | 5   | 6                                | 7                                 | 8                                          | 9                          | 10                                               | II                                |
| 1. 2-X-AdCOOH, Et50      |                 | 7.04                | 0.294    | -   | 0.976                            | 0.09                              | 0.172                                      | 0.134                      | 0.038                                            | 0.41                              |
| X=H, Ph, MeO, I,         |                 | (0.07)              | (0.051)  |     |                                  |                                   |                                            |                            |                                                  |                                   |
| Br, Cl, NO <sub>2</sub>  |                 |                     |          |     |                                  |                                   |                                            |                            |                                                  |                                   |
| 2. 2-X-AdCOOH, DMSO      |                 | 13.30               | 0.473    | -   | 0.999                            | 0.07                              | 0.152                                      | 0.134                      | 0.018                                            | 0.38                              |
| X=H, Br, NO <sub>2</sub> |                 | (0.07)              | (0.072)  |     |                                  |                                   |                                            |                            |                                                  |                                   |

| I  | 2                                                                                                                                                                                                                                                     | 3                                        | 4                                    | 5                      | 6              | 7            | 8     | 9     | 10    | 11    |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|----------------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| 3. | 3-X-ACOOH, Et50<br>X=H, Br, OH, NO <sub>2</sub> , I,<br>Ph, CH <sub>2</sub> Br, MeOO, MeCOOH, 6<br>MeO, COOMe                                                                                                                                         | a) 6.87<br>(0.05)<br>6) 6.87<br>(0.05)   | 0.206<br>(0.022)<br>0.205<br>(0.023) | -<br>0.0005<br>(0.005) | 0.947<br>0.948 | 0.09<br>0.09 | 0.121 | 0.058 | 0.063 | 0.442 |
| 4. | 3-X-ACOOH, DMSO<br>X=H, Me, Br, NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> ,<br>OH, CH <sub>2</sub> Br, COOMe                                                                                                                                                  | a) 13.15<br>(0.05)<br>6) 13.16<br>(0.03) | 0.339<br>(0.021)<br>0.322<br>(0.013) | -<br>0.016<br>(0.005)  | 0.938<br>0.997 | 0.09<br>0.05 | 0.109 | 0.058 | 0.051 | 0.43  |
| 5. | 4-X-ACOOH, Et50<br>X=H, Br, Cl                                                                                                                                                                                                                        | 6.95<br>(0.01)                           | 0.100<br>(0.006)                     | -                      | 0.998          | 0.02         | 0.059 | 0.034 | 0.025 | 0.40  |
| 6. | 4-X-ACOOH, DMSO<br>X=H, Br, NO <sub>2</sub> , O=                                                                                                                                                                                                      | 13.17<br>(0.11)                          | 0.220<br>(0.033)                     | -                      | 0.977          | 0.10         | 0.071 | 0.034 | 0.047 | 0.417 |
| 7. | XCOOH, Et50                                                                                                                                                                                                                                           |                                          | 1.70 <sup>21</sup><br>(0.07)         |                        |                |              |       |       |       |       |
| 8. | XCOOH, DMSO<br>X=Me, Et, t-Bu, ClCH <sub>2</sub> , H,<br>Cl <sub>2</sub> CH, PhCH <sub>2</sub> , ONCH <sub>2</sub> ,<br>CH <sub>2</sub> COOEt, COOEt, CH <sub>2</sub> OMe,<br>CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> , CHF <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> | a) 12.26<br>(0.15)<br>6) 12.26<br>(0.20) | 3.11<br>(0.12)<br>3.12<br>(0.12)     | -<br>0.003<br>(0.015)  | 0.992<br>0.992 | 0.37<br>0.38 |       |       |       |       |

Примечания: Приняты следующие обозначения:  $r$  -- коэффициент корреляции,  $s$  -- стандартное отклонение. В скобках под регрессионными коэффициентами указаны их погрешности.  $Z_{\text{цикл}}^{\#}(2)$  вычислено согласно уравнению (2), принимая оригинальную Тафтовскую величину  $Z_c^{\#} = 0.36$  (см. также<sup>19</sup>). Величина  $Z_c^{\#}$  (ур. 2) вычислена формально по уравнению (2), предполагая, что "экспериментальная" проводимость цикла  $Z_{\text{цикл}}^{\#}(1)$  целиком описывается формулой типа 2. При этом для 2-X-AdCOOH принята, что  $Z_{\text{цикл}}^{\#}(2) = (Z_c^{\#})^2 + 2Z_c^{\#6}$  для 3-X-AdCOOH  $Z_{\text{цикл}}^{\#}(2) = (Z_c^{\#})^2 + 2Z_c^{\#5}$  и для 4-X-AdCOOH  $Z_{\text{цикл}}^{\#}(2) = 2[(Z_c^{\#})^4 + (Z_c^{\#})^5]$ . Для 4-замещенных-бицикло/2,2.2/октан-карбоксильных кислот  $Z_{\text{цикл}}^{\#}(2) = 3Z_c^{\#4}$ , а для 4-замещенных-кубан-карбоксильных кислот  $Z_{\text{цикл}}^{\#}(2) = 6Z_c^{\#4}$  (см. текст). Для корреляции использовались  $b^*$ -константы из<sup>20</sup>.

Наряду с экспериментальными данными для ДМСО проведен и дополнительный анализ результатов работ<sup>3--5</sup> по диссоциации 2-, 3- и 4-замещенных-адамантан-1-карбоксильных кислот в 50% водном этаноле (по объему).

Результаты статистической обработки данных по уравнениям (3), (4), (3а) и (4а) приведены в табл. 2. и частично изображены на рис. 1.

Здесь представляется уместным заметить, что в пределах погрешностей определения величин  $pK_a$  и регрессионного коэффициента, вклад поляризационного эффекта в случае как ХСООН, так и для 3-адамантан-1-карбоксильных кислот в брутто эффект заместителя практически несущественный.

#### Обсуждение результатов

Относительно небольшая точность приведенных в табл. 2

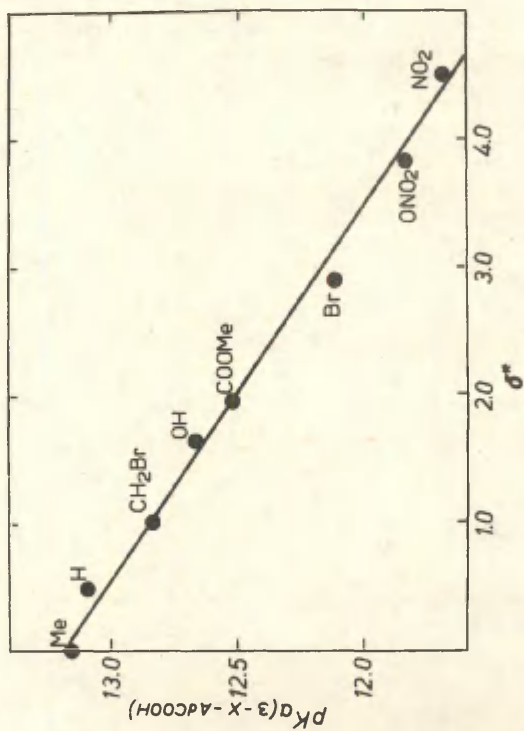


Рис. 1. Зависимость  $pK_a$  3-замещенных адамантан-1-карбоксильных кислот от  $\sigma^*$ -констант заместителей в среде диметилсульфоксида.

корреляций для алициклической системы<sup>†</sup>, гораздо меньшей по сравнению с 3-положением набор заместителей в 2- и 4- положениях адамантановой системы и сравнительно узкий диапазон варьирования коррелируемых величин (не более 1 логарифмической единицы в водном этаноле и около 1.7 единицы в среде ДМСО) позволяют сделать лишь некоторые выводы относительно влияния природы растворителя на индукционную проводимость адамантанового цикла.

В частности, из табл. 2 видно, что подобно алифатическим сериям, замена гидроксилсодержащего водно-органического растворителя на дипольную апротонную среды заметно (1,5--2 раза) увеличивает и чувствительность ( $\rho_{\text{цикл-у}}^*$ ) соответствующей алициклической (адамантановой) системы относительно эффектов строения. Однако, из табл. 2 также ясно, что перенос алифатической серии сравнения в ДМСО, в свою очередь, сопровождается вполне сравнимым или даже несколько большим увеличением величины  $\rho_y^*$ . Вследствие этого, вычисленная для последнего растворителя согласно формуле (1) индукционная проводимость адамантановой системы кажется сравнимой (или даже несколько меньшей) с соответствующей величиной  $Z_{\text{цикл}}^{\text{эк}}$  для водного этанола. Для обеих сред сохраняется и очередность уменьшения величин  $Z_{\text{цикл}}^{\text{эк}}$  для различных положений заместителя в цикле:

$$Z_{\text{цикл}}^{(2)} > Z_{\text{цикл}}^{(3)} > Z_{\text{цикл}}^{(4)}$$

В обратном порядке уменьшается, однако, величина  $\Delta$  (см. табл. 2, графа 10), представляющая собой разницу между "экспериментальной" индукционной проводимостью цикла  $Z_{\text{цикл}}^{\text{эк}}$  (формула (1)) и вычисленной по формуле (2) на основе оригинального Тафтовского фактора затухания индукционного эффекта

<sup>†</sup> Лишь умеренная точность корреляции величин  $\rho_{\text{K}_a}$  с  $\sigma^*$  или  $\sigma_I$ -постоянными заместителей характерна почти всем алициклическим реакционным сериям<sup>1, 3--6</sup>.

вклада передачи последнего по связям:

$$\Delta = Z_{\text{цикл}}^* - Z_{\text{цикл}}^*, \text{ связи, } Z_c^* = 0.36 \quad (4)$$

В рамках "дуалистической" гипотезы о параллельной и независимой передаче индукционного эффекта заместителя через проводящую систему как через связи, так и через пространство величина  $\Delta$  может быть отождествлена как вклад эффекта поля. Из табл. 2, однако, видно, что из приведенных в графе IO ненулевых значений величины  $\Delta$  нельзя сделать обоснованного заключения в пользу однозначного присутствия последнего механизма передачи эффектов заместителей. Как видно из графы II указанной таблицы, наблюдаемые вариации "экспериментальных" значений  $Z_{\text{цикл}}^*(I)$  могут с полным успехом объяснены, допуская весьма умеренное непостоянство фактора затухания углеродного атома  $Z_c^* (0.38 \leq Z_c^* \leq 0.44)$ .

Для дальнейшего изучения влияния среды на индукционную проводимость циклических систем представляет естественный интерес исследование поведения соответствующих проводящих систем при полном отсутствии молекул растворителя, т.е. в газовой фазе. Здесь можно ограничиться лишь ссылкой на результаты <sup>22</sup> недавнего газофазного определения методом ионного циклотронного резонанса кислотностей нескольких серий алициклических кислот, которые показывают, что вычисленные согласно формуле  $Z_{\text{цикл}}^*$  увеличиваются при переходе из растворов в газовую фазу более двух раз (например,

$$Z_{\text{цикл}}^* (3\text{-X-AdCOOH}) = 0.30; Z_{\text{цикл}}^* (4\text{-X-} \langle \text{Cyclohexadiene} \rangle \text{-COOH}) = 0.39,$$

$Z_{\text{цикл}}^* (4\text{-X-кубанкарбоксильные кислоты}) = 0.30$ ). В рамках гипотезы о постоянстве  $Z_c^*$  (напр. 0.36) такие завышенные  $Z_{\text{цикл}}^*$  явно говорят о доминировании вклада механизма передачи индукционного эффекта через пространство. С другой стороны, формально такому значительному увеличению  $Z_{\text{цикл}}^*$  соответствует уже весьма существенное непостоянство фактора

+ Позже различные другие значения  $Z_c^*$  (0.35--0.5) были вычислены исходя из экспериментальных данных для различных реакционных серий.

$Z_c^*$  (для указанных систем величина  $Z_c^*$  должна быть, соответственно, равной 0,55, 0,60 и 0,47).

Следует, однако, отметить, что в свете высказанной Вепстером<sup>23</sup> идеи о необходимости дополнительного учета для газофазных реакций в корреляционных уравнениях типа (3)–(4) электростатической поправки даже в случае отсутствия неионных заместителей, сделает и данную здесь интерпретацию вышеуказанных газофазных данных не совсем однозначной.

#### Литература

1. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. "Химия", Л., 1977.
2. R.D. Towson, J. Am. Chem. Soc., 103, 39(1981).
3. М.Л. Багал, В.И. Лантвоев. ЖФХ, 9, 291 (1973).
4. В.И. Лантвоев, там же, 12, 2516 (1975).
5. В.И. Лантвоев, там же, 13, 81 (1977).
6. H. Stetter, J. Mayer, Chem. Ber., 95, 667(1962).
7. М.М. Краушкин, В.В. Севостьянова, Г.И. Даниленко. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2884.
8. C.D. Ritchie, G.A. Skinner, and V.G. Badding, J. Am. Chem. Soc., 89, 2063(1968); C.D. Ritchie and R.E. Uschold, там же, 88, 1721 (1967).
9. Н.Г. Фалеев. Диссертация, ИХЭОС АН СССР, Москва, 1971.
10. И. Денеш. Титрование в неводных средах. М., 1971.
11. М. Пейпе, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл, И.А. Коппель, этот журнал, 13, 207 (1976).
12. J. Courtot-Coupez and M. LeDemezet, Bull. Soc. chim. France, 1969, 1033.
13. M.K. Chantooni, Jr. and I.M. Kolthoff, J. Phys. Chem., 79, 1176(1975).
14. I.M. Kolthoff and M.K. Chantooni, Jr., J. Am. Chem. Soc., 98, 5063(1976).
15. И.А. Коппель, Л.А. Морецкая, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл, этот журнал, 14, 86(1977).
16. В.А. Пальм (ред.). Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, т. I(I). М., ВИНТИ, 1975.
17. И.А. Коппель, М.М. Карельсон, этот журнал, 11, 985(1975).

18. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, там же, 20, 3(1983).  
19. В.А. Пальм, А.В. Туулметс, там же, I, 44(1964).  
20. В.А. Пальм (ред.). Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, т. 5(2). М., ВИНТИ, 1979.  
21. J. Hine, O. Kamsay, J. Am. Chem. Soc., 84, 973(1962).  
22. I.A. Koppel, M. Mishima, L. Stock, R.D. Topsom, R.W. Taft, University of California, Irvine, (1982).  
23. A.J. Hoefnagel, M.A. Hoefnagel, B.M. Wepster, J. Org. Chem., 43, 4720(1978).

УДК: 541.65 + 541.12.038.2

**Е<sub>Т</sub>-ПАРАМЕТРЫ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ СПИРТОВ С ДМСО И АЦЕТОНИТРИЛОМ. СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СРЕДЫ БОЛЬШОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ**

И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель

Лаборатория химической кинетики и катализа  
Тартуского госуниверситета, 202400 Тарту, ЭССР

Поступило 27 октября 1983 г.

Определены Е<sub>Т</sub>-параметры брутто-полярности некоторых бинарных систем типа ДМСО-спирт и ацетонитрил-спирт. Установлено, что в случае систем ДМСО-  
- ROH (R=i-Pr, t-Bu) и CH<sub>3</sub>CN - ROH (R=Et, i-Pr, t-Bu) зависимость энергии возбуждения длинноволнового сольватохромного максимума поглощения N-фенол-пиридиний-бетаина от состава бинарной смеси проходит через экстремальную точку (максимум). Благодаря своего рода синергетическому эффекту, соответствующее этому максимуму значение Е<sub>Т</sub> выше, чем энергии возбуждения, характеризующие обе отдельно взятые чистые компоненты указанных смешанных растворителей.

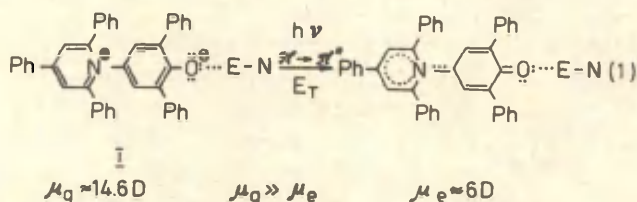
В остальных изученных нами системах подобный эффект растворителя на Е<sub>Т</sub> параметры не наблюдается.

Анализ полученных данных выявляет близкую аналогию во влиянии среды для смесей спиртов с ацетонитрилом и ДМСО на энергию сольватохромного максимума бетаиноподобного красителя и на величины log k мономолекулярного S<sub>N</sub>1 распада алкил- и аралкил галлоидов в этих же системах.

Рассмотрены возможные причины проявления максимумов на кривых зависимостей свойство -- состав для некоторых типов бинарных растворителей.

513

Эмпирическая  $E_T$ -шкала сольватирующей способности растворителей<sup>1-3</sup> базируется на измерениях сольватохромных сдвигов энергии возбуждения, соответствующей максимуму длинноволновой полосы поглощения ( $\pi \rightarrow \pi^*$  переход) красителя N-фенол-пиридиний бетаина (I)



где EN -- электрофильная сольватирующая частица. К настоящему времени она известна почти для 250 индивидуальных растворителей<sup>4</sup>. Сделаны также не слишком различающиеся попытки оценки  $E_T$ -параметра и для газовой фазы (26±2 ккал/моль)<sup>4,5,6</sup>.

В рамках формального многопараметрового подхода к количественному учету эффектов среды<sup>5</sup>  $E_T$ -параметры служили базой для вывода т.н. E-шкалы электрофильности<sup>6</sup> индивидуальных растворителей, очищенной от сопутствующего влияния неспецифической сольватирующей способности растворителей. Понятно, что в свете значительно большего набора существующих экспериментальных  $E_T$ -величин<sup>4</sup> и E-шкала электрофильности может и должна быть существенно дополнена, и возможно, пересмотрена, построив на ее базе две отдельные шкалы "электрофильности" для растворителей-доноров водородной связи ( $\text{H}_2\text{O}$ , спирты, карбоксильные кислоты), с одной стороны, и для диполярных апротонных растворителей ( $\text{DMCO}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  и др.), с другой.

Гораздо меньше внимания<sup>1, 3, 7-11</sup> уделено исследованию поведения  $E_T$ -параметров смешанных растворителей<sup>†</sup>. Как прави-

† E-параметры ряда водноорганических сред были вычислены в работе<sup>12</sup>

ло, в таких случаях найдено, что ход зависимости  $E_T$ -параметра от состава бинарного растворителя меняется монотонно, без наличия экстремальных точек на графиках типа  $E_T$  -- состав среды.

Однако в некоторых<sup>8, 11</sup>, довольно редких случаях (смеси хлороформа с ацетоном и триалкилфосфатом и дихлорметана с ацетоном) установлено, что энергия сольватохромного перехода при определенном составе бинарного растворителя выше, чем величина  $E_T$  для соответствующих чистых компонентов, отдельно взятых, т.е. наблюдается "синергетический" сольватохромный эффект смешанного растворителя.

Некоторые факты проявления подобного повышения сольватирующей способности бинарных растворителей известны и из области изучения скорости разложения третичных алкил- и арилалкил галоидов от состава бинарного растворителя типа дипольный апротонный компонент -- донор водородной связи. В частности, экстремальная точка (максимум) на кривых зависимости  $\log k_{S_N1}$  сольволиза от состава среды наблюдалась<sup>13</sup> в смесях трет.- $C_4H_9OH$  с ацетонитрилом, диметилформамидом и нитробензолом, а также и для смеси ДМСО с  $(CH_3)_2CHOH$ <sup>14</sup>. В системе ацетонитрил -- спирт (трет.- $C_4H_9OH$ ,  $(CH_3)_2CHOH$  и  $BuOH$ ) подобные, и при этом совершенно четко выраженные, максимумы на зависимостях  $\log k$  от  $N_{HOH}$  были замечены и при сольволизе трет.-кумилхлорида<sup>15</sup>. Еще более сложная картина наблюдалась этими же авторами для указанной реакции в смесях ДМСО со спиртами<sup>16</sup>.

Известны и некоторые другие примеры появления максимумов в случае зависимости  $\log k$  от молярной доли бинарного растворителя<sup>16--18</sup>.

Как правило, увеличение величин  $\log k$  сверх соответствующей величины для чистой быстрой компоненты бинарного растворителя в известных нам случаях не превышает 0.2--0.3 единиц. Положительным исключением является вышецитированная работа<sup>15</sup>, где найдено, что величина максимального увеличения  $\log k$  сольволиза трет.-кумилхлорида в смеси ацетонитрил-трет.- $C_4H_9OH$  сверх величины для чистого спирта составляет почти 0.7  $\log$  единиц (0.95 ккал/моль).

Порой, однако, величина положительного отклонения лишь незначительно<sup>13</sup> превышает экспериментальные ошибки определения констант скорости конкретных химических реакций.

Учитывая немного большую по сравнению даже с реакциями типа  $S_N1$  чувствительность спектрального сольватохромного перехода (I) от факторов среды, нами в настоящей работе предпринята попытка изучить наличие вышеуказанного типа эффекта сольватации на примере этого процесса в бинарных средах (ДМСО-спирты,  $CH_3CN$  -спирты), где ранее были обнаружены вышеотмеченные максимумы на зависимостях  $\log k$  сольволиза третичных галлоидпроизводных от молярной доли одного компонента. Зависимость  $E_T$ -параметров водного ацетонитрила от его состава ранее изучалась Истелом<sup>11</sup>. Для сравнения в настоящей работе указанные параметры определялись и для бинарной системы ДМСО-- $H_2O$ .

#### Экспериментальная часть

Все индивидуальные растворители тщательно очищались по ранее описанным методикам: спирты<sup>13</sup>, ДМСО<sup>19</sup>,  $CH_3CN$ <sup>13,20</sup>  $C_6H_6$ <sup>20</sup>. Бинарные растворители соответствующего состава приготовлялись весовым способом. Концентрация N-фенол-пиридиний бетаина была  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  моль/л, измерения спектров поглощения этого соединения проводились на спектрофотометре Hitachi EPS-3T в термостатированных ( $25,0^\circ C$ ) кюветах (10 мм). В качестве стандартного раствора использовали холостой раствор без индикатора, но с тем же соотношением компонент-бинарной системы, что и у изучаемого раствора.

Ошибка отнесения положения длинноволнового максимума поглощения бетаина (I), как правило, не превышает  $\pm 2$  нм.

Воспроизводимость повторных опытов находится в этих же пределах и зависит существенным образом от качества очистки растворителей.

N-фенол-пиридиний бетаин был любезно представлен проф. К. Райхардтом (Марбургский университет, ФРГ) и проф. Р.У.Тафтом (Калифорнийский университет, Эрвайн, США).

Результаты определения  $E_T$ -параметров в различных бинарных средах приведены в таблицах I и 2. Ход их зависимости от состава двухкомпонентного растворителя проиллюстрирован на

Таблица I

Сольватохромные сдвиги частоты максимума длинноволновой полосы поглощения  
N-фенол-пиридиний бетаина в бинарных системах ДМСО-спирт и ДМСО-вода

| N <sub>ROH</sub> | MeOH             |       |                  | EtOH             |       |                  | i - PrOH         |       |                  | t - BuOH         |       |                  | H <sub>2</sub> O |                   |                  |
|------------------|------------------|-------|------------------|------------------|-------|------------------|------------------|-------|------------------|------------------|-------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
|                  | $\lambda_{\max}$ | $E_T$ | N <sub>ROH</sub> | $\lambda_{\max}$ | $E_T$ | N <sub>ROH</sub> | $\lambda_{\max}$ | $E_T$ | N <sub>ROH</sub> | $\lambda_{\max}$ | $E_T$ | N <sub>ROH</sub> | $\lambda_{\max}$ | $E_T$             | N <sub>ROH</sub> |
|                  | 2                | 3     | 4                | 5                | 6     | 7                | 8                | 9     | 10               | 11               | 12    | 13               | 14               | 15                |                  |
| I                |                  |       |                  |                  |       |                  |                  |       |                  |                  |       |                  |                  |                   |                  |
| 0                | 636              | 45.0  | 0                | 638              | 44.8  | 0                | 637              | 44.9  | 0                | 635              | 45.0  | 0                | 632              | 45.2              |                  |
| 0.044            | 621              | 46.0  | 0.032            | 632              | 45.2  | 0.050            | 631              | 45.3  | 0.020            | 632              | 45.2  | 0.079            | 629              | 45.5              |                  |
| 0.083            | 611              | 46.8  | 0.061            | 628              | 45.5  | 0.071            | 629              | 45.5  | 0.056            | 630              | 45.4  | 0.149            | 620              | 46.1              |                  |
| 0.156            | 593              | 48.2  | 0.147            | 618              | 46.3  | 0.097            | 624              | 45.6  | 0.086            | 627              | 45.6  | 0.279            | 602              | 47.5              |                  |
| 0.179            | 590              | 48.5  | 0.163            | 607              | 47.1  | 0.152            | 621              | 46.0  | 0.097            | 627              | 45.6  | 0.508            | 571.5            | 50.0              |                  |
| 0.239            | 583              | 49.0  | 0.233            | 595              | 48.0  | 0.195            | 614              | 46.6  | 0.138            | 624              | 45.8  | 0.630            | 550.5            | 51.9              |                  |
| 0.433            | 560              | 51.1  | 0.548            | 566              | 50.5  | 0.474            | 592              | 48.3  | 0.166            | 625              | 45.7  | 0.730            | 530              | 53.9              |                  |
| 0.526            | 546              | 52.4  | 0.646            | 558              | 51.2  | 0.480            | 592              | 48.3  | 0.197            | 623              | 45.9  | 0.793            | 515              | 55.5              |                  |
| 0.877            | 521              | 54.9  | 0.741            | 555              | 51.5  | 0.574            | 590              | 48.5  | 0.249            | 618              | 46.3  | 0.862            | 498              | 57.4              |                  |
| 0.941            | 519              | 55.1  | 0.833            | 550              | 52.0  | 0.678            | 584              | 49.0  | 0.273            | 619              | 46.2  | 0.903            | 486              | 58.8              |                  |
| I.00             | 516              | 55.4  | 0.920            | 549              | 52.1  | 0.686            | 584              | 49.0  | 0.332            | 616              | 46.4  | 0.942            | 474              | 60.3              |                  |
|                  |                  |       | I.00             | 553              | 51.7  | 0.785            | 580              | 49.3  | 0.374            | 619              | 46.2  | 0.971            | 465              | 61.5              |                  |
|                  |                  |       |                  |                  |       | 0.799            | 586              | 48.8  | 0.432            | 614              | 46.6  | 0.984            | 460              | 62.2              |                  |
|                  |                  |       |                  |                  |       | 0.807            | 584              | 49.0  | 0.476            | 617              | 46.3  | 0.988            | 457              | 62.6              |                  |
|                  |                  |       |                  |                  |       | 0.841            | 586              | 48.8  | 0.538            | 615              | 46.5  | I.00             | 453 <sup>I</sup> | 63.1 <sup>I</sup> |                  |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7     | 8   | 9    | 10    | 11    | 12   | 13 | 14 | 15 |
|---|---|---|---|---|---|-------|-----|------|-------|-------|------|----|----|----|
|   |   |   |   |   |   | 0.890 | 586 | 48.8 | 0.578 | 617   | 46.3 |    |    |    |
|   |   |   |   |   |   | 0.920 | 584 | 49.0 | 0.637 | 617   | 46.3 |    |    |    |
|   |   |   |   |   |   | 1.00  | 592 | 48.3 | 0.685 | 622.5 | 45.9 |    |    |    |
|   |   |   |   |   |   |       |     |      | 0.758 | 625   | 45.7 |    |    |    |
|   |   |   |   |   |   |       |     |      | 0.802 | 633   | 45.2 |    |    |    |
|   |   |   |   |   |   |       |     |      | 0.869 | 634   | 45.1 |    |    |    |
|   |   |   |   |   |   |       |     |      | 0.937 | 647   | 44.2 |    |    |    |
|   |   |   |   |   |   |       |     |      | 1.00  | 655   | 43.7 |    |    |    |

$\alpha$  ---  $\lambda_{\text{max}}$  даны в нанометрах,  $E_T$  --- в ккал/моль.

Таблица 2

Сольватохромные сдвиги частоты максимума длинноволновой полосы поглощения  
N-фенолпиридиний-бетаина в бинарных системах  $\text{CH}_3\text{ON}-\text{ROH}^a$

| $N_{\text{ROH}}$ | MeOH                   |       |                  | EtOH                   |       |                  | i - PrOH               |       |                  | t - BuOH               |       |                  |
|------------------|------------------------|-------|------------------|------------------------|-------|------------------|------------------------|-------|------------------|------------------------|-------|------------------|
|                  | $\lambda_{\text{max}}$ | $E_T$ | $N_{\text{ROH}}$ | $\lambda_{\text{max}}$ | $E_T$ | $N_{\text{ROH}}$ | $\lambda_{\text{max}}$ | $E_T$ | $N_{\text{ROH}}$ | $\lambda_{\text{max}}$ | $E_T$ | $N_{\text{ROH}}$ |
| 0                | 626                    | 45.7  | 0                | 626                    | 45.7  | 0                | 626                    | 45.7  | 0                | 626                    | 45.7  | 0                |
| 0.029            | 574                    | 49.8  | 0.021            | 592                    | 48.3  | 0.07             | 565                    | 48.9  | 0.043            | 605                    | 47.3  | 0.043            |
| 0.062            | 565                    | 51.5  | 0.044            | 578                    | 49.5  | 0.140            | 573                    | 49.9  | 0.094            | 599                    | 47.7  | 0.094            |
| 0.093            | 548                    | 52.2  | 0.066            | 570                    | 50.2  | 0.220            | 571                    | 50.1  | 0.194            | 597                    | 47.9  | 0.194            |
| 0.127            | 537                    | 53.2  | 0.090            | 563                    | 50.8  | 0.400            | 567                    | 50.4  | 0.309            | 598                    | 47.8  | 0.309            |
| 0.185            | 533                    | 53.6  | 0.182            | 551                    | 51.9  | 0.610            | 564                    | 50.7  | 0.561            | 605                    | 47.3  | 0.561            |
| 0.248            | 525                    | 54.5  | 0.274            | 544                    | 52.6  | 0.725            | 568                    | 50.3  | 0.553            | 601                    | 47.6  | 0.553            |
| 0.355            | 521                    | 54.9  | 0.361            | 541                    | 52.8  | 0.843            | 571.5                  | 50.0  | 0.607            | 623                    | 45.9  | 0.607            |
| 0.465            | 516.5                  | 55.4  | 0.462            | 539                    | 53.0  | 0.909            | 578                    | 49.5  | 0.624            | 611                    | 46.8  | 0.624            |
| 0.569            | 515                    | 55.5  | 0.571            | 538                    | 53.1  | 0.916            | 578.5                  | 49.4  | 0.756            | 619                    | 46.2  | 0.756            |
| 0.838            | 514                    | 55.6  | 0.680            | 540                    | 52.9  | 1.00             | 590.5                  | 48.4  | 0.840            | 631                    | 45.3  | 0.840            |
| 0.922            | 512.5                  | 55.8  | 0.774            | 540                    | 52.9  |                  |                        |       | 0.895            | 636                    | 45.0  | 0.895            |
| 1.00             | 515                    | 55.5  | 0.879            | 542                    | 52.7  |                  |                        |       | 1.00             | 656                    | 43.6  | 1.00             |
|                  |                        |       | 0.944            | 548                    | 52.2  |                  |                        |       |                  |                        |       |                  |
|                  |                        |       | 1.00             | 552                    | 51.8  |                  |                        |       |                  |                        |       |                  |

<sup>a</sup> — см. примечание к табл. I.

рис. 1 и 2.

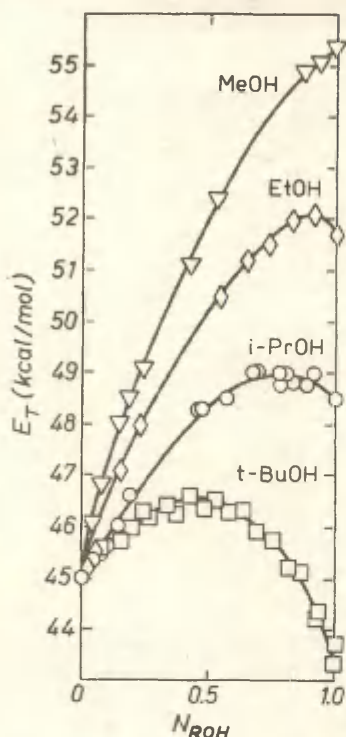


Рис. 1. Зависимость  $E_T$ -параметров бинарных смесей ДМСО-РОН от молярной доли последнего.

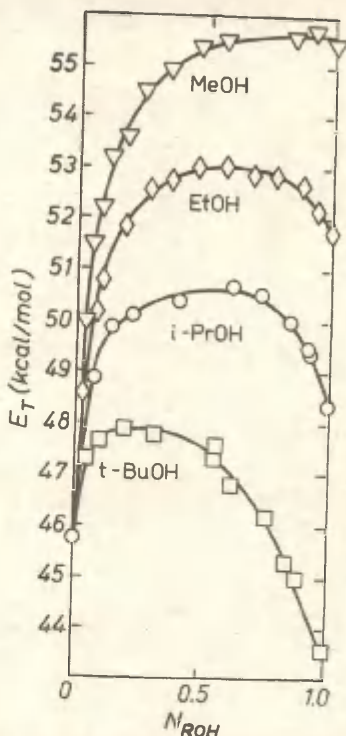


Рис. 2. Зависимость  $E_T$ -параметров бинарных смесей  $CH_3CN$ -РОН от молярной доли последнего.

### Обсуждение результатов

Из таблиц 1 и 2 и рисунков 1 и 2 видно, что в случае обеих изученных систем типа дипольный апротонный растворитель-спирт, наблюдаются совершенно отчетливо выраженные мак-

симумы на кривых зависимостей энергии длинноволнового  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода (I) от состава бинарного растворителя.

Если для системы ДМСО-спирт такое явление наблюдается только в случае смесей с трет-бутиловым спиртом,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  и может быть с этанолом, то для смесей ацетонитрила со спиртами всем спиртам кроме метанола характерны явно выраженные завышенные по сравнению с параметром  $E_T$  для чистого диполярного апротонного растворителя и спиртов энергии указанного оптического перехода.

Из рис. 1 видно, что в случае системы ДМСО-спирт максимальное отклонение  $E_T$ -параметра смеси от соответствующего значения ДМСО достигает 1.7 ккал/моль (ДМСО-трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), в то время как отклонение максимума энергии возбуждения в системе  $\text{CH}_3\text{CN}$ -трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (рис. 2) от величины  $E_T$  чистого ацетонитрила еще на 0,4 ккал/моль больше. Еще более резким является отклонение измеренных величин для этих систем от значений, вычисленных на основе молярнодольной аддитивности  $E_T$ -параметров бинарного растворителя (см. рис. 3 и 4).

Видно, в обоих случаях указанная неаддитивность ( $\Delta E_T > 0$ ) достигает для обеих систем значительной величины. Так, для смесей спиртов с ДМСО максимальная величина  $\Delta E_T$  составляет  $2+0,5$  ккал/моль, в то время как в системе ацетонитрил-спирт она значительно больше -- от 3 (трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) до 6 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ккал/моль. Видно, что для системы ДМСО- $\text{RON}$  максимальное отклонение  $E_T$ -параметров от их аддитивных величин наблюдается, как правило, при  $N_{\text{RON}} > 0.5$  (исключением является система ДМСО- $\text{CH}_3\text{OH}$ ), в то время как для смесей ацетонитрила со спиртами наибольшие отклонения наблюдаются при избытке диполярного апротонного компонента. Поведение систем ДМСО-вода и  $\text{CH}_3\text{CN}$ -вода в этом отношении резко отличается от такого для смесей диполярный растворитель-спирт: для водного ДМСО во всем интервале изменения состава среды отклонения  $E_T$ -параметров от их молярнодольной аддитивности являются отрицательными ( $\Delta E_T < 0$ ) и их максимальное значение достигает -4.5 ккал/моль.

Гораздо более сложный ход зависимости  $\Delta E_T$  от состава характерен II, однако, для системы  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  (см. также

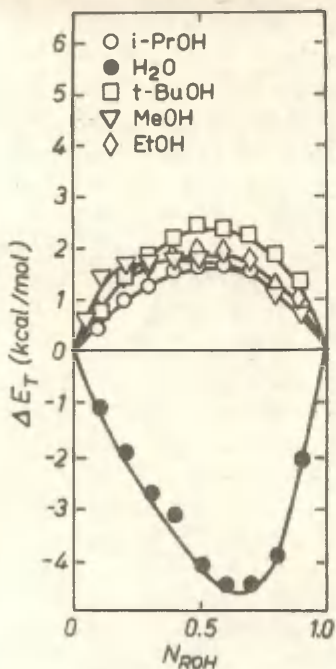


Рис. 3. Отклонения ( $\Delta E_T$ )  $E_T$ -параметров смесей ДМСО со спиртами и водой от значений, предсказанных на основе предположения об их молярнодолевой аддитивности.

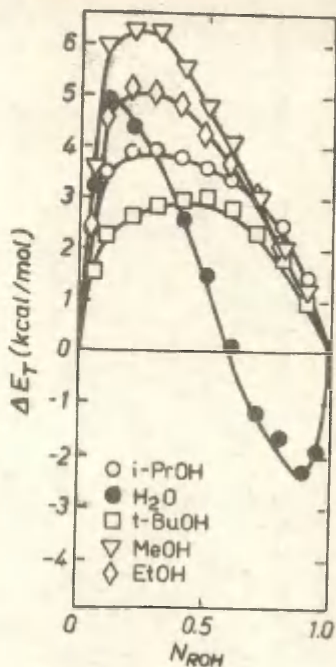
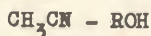


Рис. 4. Отклонения ( $\Delta E_T$ )  $E_T$ -параметров смесей ацетонитрила со спиртами и водой от значений, предсказанных на основе предположения об их молярнодолевой аддитивности.

рис. 4): здесь при  $N_{H_2O} \leq 0.6$  величины  $\Delta E_T$  имеют положительные значения, а при избытке воды ( $N_{H_2O} \geq 0.6$ ) знак этого параметра обращается, достигая другого экстремума ( $\Delta E_T = -2.4$  ккал/моль) при  $N_{H_2O} \approx 0.9$ .

Формальная картина проявления сольватационных эффектов в бинарных системах, характеризующихся появлением экстремумов (максимумов) на зависимостях энергии спектрального перехода или константы скорости гетеролитического распада по механизму  $S_N1$  от состава двухкомпонентного растворителя одна и та же.

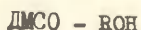
Об этом свидетельствует и наличие довольно значительного параллелизма в поведении  $E_T$ -параметров, с одной стороны, и  $\log k$  величин сольволиза трет.-кумилхлорида в системах ДМСО-РОН и  $CH_3CN$ -РОН. Близость параметров корреляционных уравнений для указанных систем



$$\log k = (0.229 \pm 0.013)E_T - (15.48 \pm 0.64) \quad (2)$$

$$r = 0.951; s = 0.24; s\% = 8; n = 37$$

и



$$\log k = (0.197 \pm 0.010)E_T - (13.56 \pm 0.49) \quad (3)$$

$$r = 0.944; s = 0.21; s\% = 7.8; n = 48$$

где  $r$  -- коэффициент корреляции,  $s$  -- стандартное отклонение,  $s\% = (s/\Delta \log k_{\max})100$ ,  $n$  -- число точек,  $\Delta \log k_{\max}$  -- диапазон изменения  $\log k$  позволяет с некоторой натяжкой объединить последние соотношения в одно единое приближенное уравнение для систем указанных типов:

$$\log k = (0.196 \pm 0.009)E_T - (13.67 \pm 0.44) \quad (4)$$

$$r = 0.925; s = 0.27; s\% = 9; n = 85$$

Первые добавки протонодонорного компонента (например, спирта) к диполярному апротонному растворителю отражаются в случае спектрального перехода высокополярного основного исходного состояния в относительно малополярное, менее основное возбужденное состояние повышением энергии возбуждения. В случае же гетеролитического распада галоидалкилов, наоборот, происходит переход из малоосновного и малополярного исходного состояния

(нейтральная молекула) в высокополярное ионоподобное переходное состояние. Электрофильные добавки к апротонной дипольной компоненте вызывают в данном случае увеличение скорости процесса. Естественно, что в обоих случаях в одном направлении с увеличением "протонодонорной" электрофильности среды должны действовать также как повышение специфической дипольной сольватирующей способности среды, так и возрастание ее полярности и поляризуемости. Что касается последних свойств бинарного растворителя ДМСО-спирт, то известно, что как диэлектрическая проницаемость, так и показатель преломления указанных систем уменьшаются монотонно при увеличении молярной доли спирта в смеси<sup>21</sup>. По всей видимости, тоже самое свойственно и системам ацетонитрил-спирт. Немонотонным ходом характеризуется, однако, зависимость вязкости<sup>22</sup> смесей этанола и н-пропанола с ДМСО от их состава. Этим системам характерны минимумы энергии активации вязкого течения в области  $0.1 \leq N_{\text{РОН}} \leq 0.5$ , что может быть интерпретировано, как проявление некоторого увеличения подвижности структуры бинарного раствора по сравнению с соответствующими чистыми компонентами. Последнее может быть связано с тем, что в указанном концентрационном интервале происходят одновременно несколько противодействующих друг другу процессов: (разрушение структуры чистого полимерного ДМСО, образование комплексов тех или иных агрегатов или мономеров ДМСО с молекулами или агрегатами спирта и разрушение ("деполимеризация") агрегатов спирта вследствие взаимодействия с дипольным апротонным компонентом.

К такому же выводу приводят и исследование диэлектрических потерь<sup>21</sup> и изучение отклонений теплот смешения от аддитивности для указанных систем<sup>23</sup>.

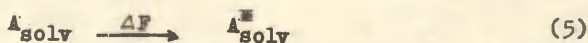
Здесь уместно отметить, что наподобие вышеотмеченного особого поведения величин  $\Delta E_T$  на рис. 3 для системы ДМСО-- $\text{--H}_2\text{O}$  отклонения как теплоты смешения<sup>23</sup>, так и вязкости<sup>22</sup> компонент-бинарного растворителя от их молярнодольной аддитивности также имеют противоположный знак по сравнению с соответствующими величинами для смесей ДМСО-спирт.

Аналогичные данные для систем  $\text{CH}_3\text{CN-ROH}$  нам неизвест-

ны.

С другой стороны, изучение методом ЯМР химических сдвигов протона OH-группы алифатического спирта  $\text{RON}(\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}, \text{t-Bu})$   $\delta_{\text{H}^{\text{OH}}}$  в этих же бинарных системах показывает, что последняя величина не проходит через какую-нибудь экстремальную точку. При относительно низком значении  $\chi_{\text{RON}} < 0.3-0.5$ , где весь спирт связан в комплексы с ДМСО, она практически постоянна, хотя при дальнейшем увеличении концентрации спирта начинает смещаться в сторону более слабого поля. Положение же максимумов на кривых отклонений величин  $\delta_{\text{H}^{\text{OH}}}$  от их молярнодольной аддитивности (за исключением системы  $\text{MeOH}-\text{ДМСО}$ ), однако, тесно напоминает (см. рис. 5) поведение аналогичных величин на зависимости  $\Delta E_{\text{T}}$  от состава бинарных систем указанного типа (см. рис. 3).

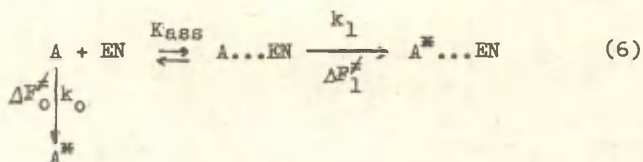
Представляется, что формально-качественное поведение как  $E_{\text{T}}$ -параметров, так и величин  $\log k$  гетеролиза третичных галогидных алкилов и арилалкилов в рассмотренных бинарных системах может быть интерпретировано на основе предложенной ранее  $I_3-15, 20, 26, 27$  схемы, рассматривая в качестве примера простую схему обобщенного мономолекулярного процесса (химическая реакция, спектральный переход):



где  $A$  и  $A^*$  — соответственно исходное (основное) и конечное (возбужденное) состояния частицы  $A$ .

При отсутствии специфической сольватации растворенных частиц молекулами растворителя эффект среды сводится лишь к влиянию неспецифической стабилизации исходного и конечного состояний. Интенсивность сольватационного эффекта должна в таком случае определяться лишь полярностью и поляризуемостью растворителя<sup>5</sup>.

Влияние воздействия специфической сольватации  $A$  и  $A^*$ , обобщенной добавкой  $EN$  (через  $E$  и  $N$  обозначены электрофильный и нуклеофильный фрагменты молекулы; если  $E$  и  $N$  ионизованы, то в зависимости от конкретных условий  $EN$  представляет собой либо ионную пару, либо свободные ионы), может быть в простейшем случае учтено посредством схемы, включающей быстрое, предшествующее лимитирующей стадии самого процесса, равновесное образование сольватационных комплексов между субстратом  $A$  и молекулами растворителя (добавки):



где в случае гетеролитического превращения алкилгалогенидов константы скорости  $k_0$  и  $k_1$  относятся к мономолекулярному лимитирующему разложению специфически несольватированного и присутствующего в виде сольватационных комплексов реагента,  $K_{ass}$  -- константа равновесия ассоциации между субстратом  $A$  и молекулой добавки  $EN$ .

Обозначим стехиометрические концентрации субстрата  $A$  и компоненты  $EN$  через  $a_0$  и  $b_0$ , а текущую концентрацию комплексов  $A \dots EN$  через  $c$ . Тогда  $K_{ass} = c / (a_0 - c) (b_0 - c)$  и при избытке  $EN$  над концентрацией растворенного вещества  $A$  ( $b_0 \gg a_0$ ) концентрация  $c = K_{ass} a_0 b_0 / (K_{ass} b_0 + 1)$  и  $a = (a_0 / K_{ass} b_0)$ .

В случае, если А реагирующая молекула и имеется дело с химической реакцией, суммарная наблюдаемая константа скорости  $k_{obs}$  превращения А и А...ЕН в продукты может быть записана в виде:

$$k_{obs} = (k_o + k_1 K_{ass} b_o) / (1 + K_{ass} b_o) \quad (7)$$

Легко видеть, что в рамках схемы (6) электрофильный катализ мономолекулярного гетеролиза третичных алкил- и аралкил-галогидов в смесях неполярных апротонных и диполярных апротонных растворителей с электрофильными (спирты, фенолы и т.д.) компонентами является следствием сдвига указанного сольватационного равновесия в сторону образования комплексов А...ЕН (напр.  $RC1...HOR'$ ) обладающих большей по сравнению со специфически несольватированными молекулами А(RC1) реакционной способностью.

Простой модельный расчет показывает, что характер изменения вычисленной по формуле (7)  $k_{obs}$  в зависимости от концентрации добавки ЕН зависит от значения константы ассоциации последней с субстратом А и от соотношения констант скорости  $k_o$  и  $k_1$  (см. рис. 5).

Видно, что резкий каталитический эффект с последующим образованием "плато" характерен большим значениям  $K_{ass}$ .

Естественно, что в начальном этапе изменения концентрации более активной компоненты ЕН в бинарной смеси (при средних и низких значениях  $K_{ass}$ ), влияние среды на  $\log k_{obs}$  должно характеризоваться сложной картиной совместного влияния электрофильного катализа, сдвига сольватационного равновесия и параллельного изменения неспецифической сольватирующей способности (полярности и поляризуемости) растворителя.

В случае смешанных растворителей, состоящих из компонент (напр. ЕН и ЕН<sub>1</sub>), которые оба, хотя и с различной интенсивностью способны к специфическому сольватационному взаимодействию

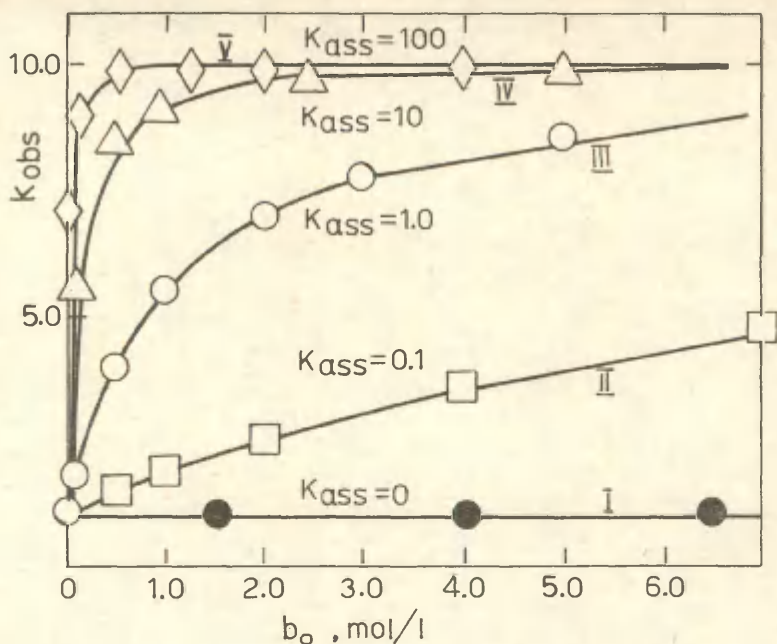


Рис. 5. Модельный расчет (схема (6) и уравнение (7)) зависимости значений  $k_{obs}$  от варьирования концентраций в активной добавке  $EN$ . Кривые I--V соответствуют различным значениям констант ассоциации  $K_{ass}$  между А и  $EN$  при фиксированных значениях  $k_0=1.0$  и  $k_1=10.0$   $a_0 \ll b_0$ ;  $a_0 = \text{const}$ .

ствию с растворенным веществом, описанную картину дополнительно осложняют еще процессы пересольватации А более активным компонентом растворителя.

Далее, при полностью установившихся положениях сольватационных равновесий ("достаточно" большие концентрации одного из компонент  $EN$ ) наблюдаемая константа скорости  $k_{obs}$  должна зависеть главным образом от параллельного изменения

неспецифической сольватирующей способности (полярность, поляризуемость) растворителя и от варьирования интенсивности водородных связей с составом среды в сольватационных комплексах  $A \dots EN$ . В случае реакции  $S_N1$  сольволиза в смесях аполлярного апротонного растворителя ( $C_6H_6$ ,  $C_7H_{16}$  и т.д.)<sup>13, 20</sup> с электрофильной добавкой (спирты) или с диполярным апротонным растворителем ( $DMCO$ ,  $CH_3CN$ ) последние всегда характеризуются и большей полярностью, чем первые. Вследствие этого, даже после установления сольватационного равновесия (6)  $k_{obs}$  продолжает расти по мере увеличения содержания активного компонента в бинарной смеси.

Иную, описанную уже выше картину можно, однако, ожидать в случае систем, состоящих из более полярного, менее активно специфически сольватирующего растворенное вещество компонента (напр.,  $DMCO$ ,  $CH_3CN$ ) и менее полярной, но зато относительно высокоэлектрофильной добавки (спирты). В данном случае, после пересольватации и установления сольватационного равновесия постепенный переход к менее полярному компоненту начинает результироваться в дальнейшем уменьшении  $k_{obs}$  сольволиза третичных алкил- и аралкил галоидов по мере возрастания молярной доли спирта в бинарной смеси<sup>13, 15</sup>. Добавки метилового спирта, как наиболее близкой по полярности с диполярным апротонным компонентом среды не проявляют эффекта подавления  $k_{obs}$  при  $N_{ROH} \rightarrow 1$ . В случае сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$  в смесях  $C_6H_5NO_2$  - спирт максимум на кривой  $\log k_{obs}$  от  $N_{ROH}$  наблюдается только для трет.- $C_4H_9OH$ <sup>13</sup>, а для системы  $DMCO$ -спирт<sup>14</sup> -- экстремальная точка достигнута только для  $i-PrOH$  (добавки трет.- $C_4H_9OH$  замедляют скорость сольволиза во всем интервале варьирования состава среды).

По аналогии с описанием некоторых черт зависимости констант скорости гетеролитических реакций от состава и природы бинарных смесей примитивная схема (6) может быть также использована для анализа основных тенденций изменения энергии спектральных переходов  $E_T$  бетаиноподобного красителя (I) от состава и природы бинарных смесей.

В частности из схемы (6) вытекает<sup>27</sup>, что в случае, если  $A$  и  $A \dots EN$  — поглощающие квант молекула и его сольвата-

ционный или координационный комплекс, то при частоте  $\nu_1$  оптическая плотность  $D_1(\nu_1)$  их раствора при длине пути света  $l$  см равна:

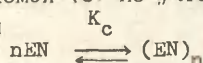
$$D_1(\nu_1) = (\epsilon_A + \epsilon_C K_{ass} b_0) a_0 / (1 + K_{ass} \cdot b_0) \quad (8)$$

где  $\epsilon_A$  и  $\epsilon_C$  — молярные коэффициенты поглощения  $A$  и  $A \dots EN$

Формулы типа (8) нашли широкое применение при определении констант ассоциации донорно-акцепторных комплексов<sup>28</sup>.

Поскольку энергии спектрального перехода  $E_T$  красителя  $A$  и его комплекса  $A \dots EN$  в принципе зависят от сольватационных взаимодействий, аналогичных тем, влияние которых уже рассматривалось выше при анализе влияния состава бинарного растворителя на скорость  $S_{N1}$  сольволиза галоидных алкилов, то все вышеприведенные рассуждения остаются в силе и в данном случае\*. Можно лишь подчеркнуть, что благодаря большой чувствительности процесса (I) к влиянию среды диапазон проявления самих сольватохромных эффектов в данном случае существенно шире, чем это наблюдается для реакции сольволиза по механизму

Представляется ясным, что упрощенная схема (6) и основанная на нем формула (7) непригодны для количественного учета влияния значительного варьирования состава и природы смешанных растворителей на константы скорости сольволитических реакций. Аналогичные недостатки свойственны и формуле (8). Так, схемой (6) не учтена возможность самоассоциации добавки  $EN$  при



$$\text{где } K_C = [EN]_n / [EN]^n \quad (9)$$

\* Поскольку спектральный переход (I) представляет собой как будто бы зеркальное изображение (переход от высокополярного, основного исходного состояния в менее полярное, малоосновное возбужденное состояние) по сравнению с  $S_{N1}$  сольволизом алкил- и арилалкил галоидов, что и направление действия как неспецифических, так и специфических эффектов среды обратное выше рассмотренному в случае последних модельных реакций.

варьировании ее концентрации в бинарной системе. А priori, однако, нельзя предсказать, какой из образующихся агрегатов обладает наибольшей каталитической или сольватирующей способностью.

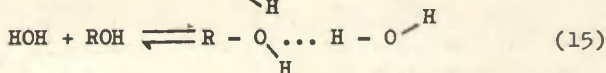
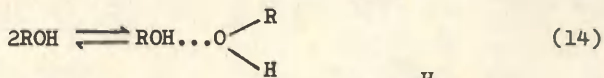
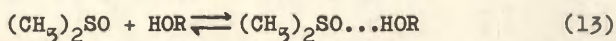
При существенном изменении состава бинарного растворителя надо учесть и зависимость констант  $k_0, k_1$  и  $K_{ass}$  от изменения сольватирующих свойств (например, полярности и поляризуемости) среды. В простейшем случае здесь может быть использовано предположение о логарифмической зависимости от указанных констант от свойства среды (напр., функции  $1/\varepsilon$ ):

$$\log k_0 = \log k_0^0 + \alpha/\varepsilon \quad (10)$$

$$\log k_1 = \log k_1^0 + \alpha'/\varepsilon \quad (11)$$

$$\log K_{ass} = \log K_{ass}^0 + \alpha''/\varepsilon \quad (12)$$

где  $\log k_0^0, \log k_1^0, \log K_{ass}^0, \alpha, \alpha'$  и  $\alpha''$  -- константы,  $\varepsilon$  -- диэлектрическая проницаемость растворителя. Не принято в явном виде в рассмотрение и возможность комплексообразования компонентов бинарного растворителя друг с другом, как было уже отмечено выше. Последние типы взаимодействия могут играть существенную роль в смесях спиртов и особенно воды с диполярными апротонными растворителями, в системах спирт-спирт, спирт-вода и т.д.:



Естественно, что дополнительные равновесия типа (13) и (15) могут по мере варьирования состава и природы смешанного растворителя существенным образом изменять как химический состав, так и специфическую и неспецифическую сольватирующую

способность компонентов растворителя\*.

В частности можно предположить, что более сильное, по сравнению с ацетонитрилом, взаимодействие ДМСО со спиртами ответственно<sup>14, 15</sup> за смещение максимумов зависимости отклонений  $\Delta E_T$  и  $\log k$  от аддитивности (и уменьшение их абсолютных значений) в сторону значительно больших молярных долей спирта вследствие подавления для этой системы взаимодействия молекул спирта с растворенным веществом при более низких концентрациях

Интенсивность взаимодействия молекул спирта с гораздо менее основными<sup>5</sup> молекулами ацетонитрила слабее и поэтому обусловленные электрофильной сольватацией молекулами спирта взаимодействия последних с растворенным веществом достигают наибольшей интенсивности уже при относительно низких значениях молярной доли спирта.

Схеме (6) явно не соответствует ход зависимости  $\log k$  сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$  в смесях  $(CF_3)_2CHOH$  с водой (наблюдается минимум реакционной способности в области  $N_{H_2O} \approx 0.7$ ) и  $\log k$  разложения б-комплекса 3,5-динитробензола с ацетоном в смеси последнего с водой (при  $0.2 \leq N_{H_2O} \leq 0.8$  имеется максимум на кривой зависимости  $\log k$  от состава среды)<sup>17</sup>.

В обоих случаях для объяснения указанных зависимостей привлечены как представления об образовании комплексов между компонентами смеси, так и соображения о вызванном этим явлением нарушении структуры бинарных водноорганических растворителей. Для практических расчетов некоторых свойств растворенных веществ посредством мультипараметрового уравнения для количественного описания эффектов среды<sup>5</sup> представляет определенный интерес вычисление и E-параметров изученных

---

\* Проведенные нами неэмпирические квантовохимические расчеты свободных молекул и их сольватационных комплексов подсказывают, что последние нередко характеризуются повышенной полярностью и их дипольные моменты часто значительно превышают аддитивную величину, полученную суммированием дипольных моментов их компонентов.

Таблица 3

Параметры электрофильности  $E$  некоторых бинарных смесей ДМСО со спиртами и водой

| №<br>пп | $E$ (ккал/моль) |        |        |        |          |          |
|---------|-----------------|--------|--------|--------|----------|----------|
|         | $N_{ROH}$       | $H_2O$ | $MeOH$ | $EtOH$ | $i-PrOH$ | $t-BuOH$ |
| 1.      | 0               | 3.3    | 3.3    | 3.3    | 3.3      | 3.3      |
| 2.      | 0.1             | 4.0    | 5.3    | 4.7    | 4.2      | 4.0      |
| 3.      | 0.2             | 4.9    | 7.1    | 5.9    | 5.0      | 4.6      |
| 4.      | 0.3             | 5.7    | 8.2    | 7.0    | 5.8      | 5.1      |
| 5.      | 0.4             | 6.7    | 9.5    | 8.1    | 6.5      | 5.4      |
| 6.      | 0.5             | 7.9    | 10.6   | 9.1    | 7.2      | 5.6      |
| 7.      | 0.6             | 9.5    | 11.7   | 9.8    | 7.9      | 5.8      |
| 8.      | 0.7             | 11.2   | 12.5   | 10.6   | 8.3      | 5.7      |
| 9.      | 0.8             | 13.7   | 13.4   | 11.1   | 8.5      | 5.6      |
| 10.     | 0.9             | 16.9   | 14.1   | 11.6   | 8.6      | 5.2      |
| 11.     | 1.0             | 21.7   | 14.8   | 11.3   | 8.1      | 4.5      |

в настоящей работе бинарных систем.

По аналогии с работой<sup>12</sup> для этих целей можно пользоваться уравнением определения Е-параметров согласно формуле:

$$E = E_T - 25.10 - 14.84(\xi - 1)/(\xi + 2) - 9.59(n_D^2 - 1)(n_D^2 + 2) \quad (16)$$

Ввиду отсутствия данных по зависимости диэлектрической проницаемости смесей ацетонитрила со спиртами приходится ограничиться лишь вычислением величин  $\xi$  для смесей ДмСО со спиртами и водой (величины  $\xi$  и  $n_D$  заимствованы из работ<sup>21, 31, 32</sup>). Вычисленные величины представлены в табл. 3.

### Литература

1. C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.
2. C. Reichardt, *Pure Appl. Chem.*, 54, 1867(1982).
3. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 661, 1(1963).
4. C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, там же, 1983, 721.
5. I.A. Koppel, V.A. Palm, в книге N.B. Chapman, J. Shorter (Eds.), *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Ch.5, 203, Plenum, New York, 1972.
6. I.A. Koppel, A.J. Paju, *Organic Reactivity*, 11, 139(1974).
7. K. Dimroth, C. Reichardt, *Z. Anal. Chem.*, 215, 344(1966).
8. Z.B. Maksimovic C. Reichardt, A. Spiric, *ibid.*, 270, 100(1974).
9. T.G. Beaumont, K.M.C. Davis, *J. Chem. Soc.*, Part B, 1968, 1010.
10. J.v. Jouanne, D.A. Palmer, H. Kelm, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 51, 463(1978).
11. S. Balakrishnan, A.J. Eastel, *Aust. J. Chem.*, 34, 933, 943(1981).
12. И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель, этот журнал, 15, 58 (1978).
13. И.А. Коппель, этот журнал, 2(1), 167(1965), 2(2), 169 (1965). И.А. Коппель, В.А. Пальм, там же, 4, 892 (1967).
14. И.А. Коппель, там же, 13, 237 (1976).

15. В.А. Амеличев, Г.В. Саидов. ЖОХ, 51, 187 (1981).
16. С.М. Шейн, В.П. Мамаев, О.Л. Загуляева и др., там же, 9, 897 (1972).
17. С.С. Гитис, А.Я. Каминский, Л.Н. Савинова, там же, 9, 603 (1972).
18. С.М. Шейн, П.П. Родионов, там же, 7, 1150 (1970).
19. И.А. Коппель, Л.А. Морецкая, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл, там же, 14, 86 (1977).
20. И.А. Коппель. Диссертация. Тарту, 1968.
21. J.J. Lindberg and R. Hakala, *Finska kemists. Medd.*, 21, 97 (1962).
22. J.J. Lindberg, там же, 71, 77 (1962).
23. J.J. Lindberg, I. Pietilä, *Suom. Kemistilehti*, B35, 30 (1962).
24. C.P. Rader, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3248 (1969).
25. В.А. Эйбер, У.Х. Мельдер, И.А. Коппель, этот журнал, 21, 3 (1984).
26. И.А. Коппель, А.О. Кыргесаар, В.А. Пальм, этот журнал, 1, вып. 2, 125 (1964).
27. И.А. Коппель, А.Й. Паю, М.М. Карельсон, Ю.Б. Коппель, там же, 13, 463 (1976).
28. Е.Н. Гурьянова, И.П. Гольдштейн, И.П. Ромм. Донорно-акцепторная связь. Химия. М., 1973.
29. D.E. Sunko, I. Szele, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3617.
30. И.А. Коппель, А.Й. Паю, этот журнал, 11, 139 (1974).
31. J.M.G. Cowie, P.M. Toporowski, *Can. J. Chem.*, 39, 2240 (1961).
32. J.J. Lindberg, J. Kenttämä, *Suom. Kemistilehti*, B33, 104 (1960).

$E_T$ -ПАРАМЕТРЫ НЕКОТОРЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ГИДРОКСИЛ-  
СОДЕРЖАЩИХ И АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель

Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского  
госуниверситета, 202400 Тарту, ЭССР

Поступило 24 ноября 1983 г.

Определены  $E_T$ -параметры Димрота-Райхардта для некоторых смесей двух однотипных растворителей типа спирт-спирт (этанол-метанол и этанол-трет.- $C_4H_9OH$ ), диполярный -- апротонный растворитель -- диполярный апротонный растворитель (ДМСО-ацетонитрил) и неполярный апротонный растворитель -- апротонный растворитель (бензол--пиридин). Найдено, что величина  $E_T$  меняется монотонно, хотя и не всегда линейно, по мере изменения состава (молярной доли компонента) бинарной системы.

Для сравнения изучено и поведение бетаиноподобного индикатора полярности среды в смесях неполярного апротонного растворителя (бензол) с протонодонорным (метанол) и диполярным апротонным компонентами (ДМСО, ацетонитрил).

В предыдущей работе<sup>I</sup> нами были определены  $E_T$ -параметры бинарных растворителей типа ацетонитрил-спирт и диметилсульфоксид-спирт. Было найдено, что зависимость энергии  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода длинноволновой сольватохромной полосы поглощения красителя N-фенол-пиридиний-бетаина в указанных системах характеризуется наличием экстремальных точек (максимумов) на кривых в координатах  $E_T$  -- состав смеси. Для некото-

рых конкретных систем указанного типа отклонения  $E_T$ -параметров от значений, вычисленных на основе их молярнодольной аддитивности достигают значительной величины. Найдено, что сложный немонотонный ход зависимости  $E_T$ -величин в указанных средах объясняется одновременным воздействием на растворенное вещество противодействующих друг другу факторов среды.

Влияние двух однотипных растворителей (пара апротонных неполярных растворителей, пара диполярных апротонных растворителей, пара спиртов и т.д.) на скорость протекающих в них химических реакций изучалось многократно (см. работы <sup>2-4, 6-9</sup> и монографию <sup>10</sup> для дополнительных ссылок).

Как правило, в таких случаях установлено, что зависимость  $\log k$  изучаемого процесса (сольволиз трет.- $C_4H_9Cl$ , разложение  $\sigma$ -комплекса 3,5-динитробензола с ацетонкалием, взаимодействие пиридина с трет-бутиловым эфиром гидроперекиси муравьиной кислоты и др.) от состава бинарных систем указанного типа, удовлетворительно описывается линейной функцией от молярной доли одного из компонентов смешанного растворителя <sup>8</sup>.

Гораздо меньше изучено влияние варьирования состава и природы бинарных растворителей этого типа на оптические свойства растворенных веществ. Так, по всей видимости, линейная зависимость  $\lambda_{max}$  характерна спектрам вышеуказанного  $\sigma$ -комплекса с 3,5-( $NO_2$ )<sub>2</sub> $C_6H_4$  в системе ацетон-ДМСО (правда,  $\lambda_{max}$  меняется всего на 4 нм). Более отчетливо выраженные линейности наблюдаются для  $E_T$  параметра в весьма близких по своему химическому строению парах растворителей триметилфосфат-трибутилфосфат <sup>11</sup> и 1,2-дибромэтан-1,2-дибромпропан <sup>12</sup>.

Однако в смесях двух диполярных апротонных растворителей, несколько больше различающейся химической природы (ацетон и триметилфосфат), такая молярнодольная аддитивность уже не соблюдается <sup>11</sup>.

В настоящей работе изучалось влияние следующих бинарных смесей несколько более различающихся по своим свойствам однотипных растворителей на энергию сольватохромного  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода ( $E_T$ -параметры)  $N$ -фенол-пиридиный бетаина для следующих смешанных сред: метанол-этанол, этанол-трет.- $C_4H_9ON$ , ДМСО-ацетонитрил и бензол-пиридин. Изучено и влияние смесей

неполярного растворителя бензола с метанолом, ДМСО и ацетонитрилом. Методика измерения спектров красителя и очистка и приготовление бинарных растворителей описаны ранее<sup>1, 4, 5</sup>.

Здесь уместно лишь раз подчеркнуть настоятельную необходимость тщательной очистки и обезвоживания растворителей и проведения всех манипуляций (приготовление растворов и т.д.) в инертной (аргон) атмосфере. Понятно, что фактор чистоты растворителя может иметь особое значение в тех случаях, когда оба компонента имеют близкие значения  $E_T$  (например, ДМСО и  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), либо тогда, когда к низкополярному апротонному растворителю (напр.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) добавляют умеренно полярный компонент (напр. пиридин), который в свою очередь способен содержать малейшие следы влаги. Некоторое снижение величин  $E_T$  для  $\text{CH}_3\text{CN}$  и ДМСО по сравнению с нашей предыдущей работой, а тем более с данными других авторов, может быть приписано именно к применению указанных мер предосторожности.

Результаты измерений представлены в таблицах I и 2 и изображены на рис. I--3.

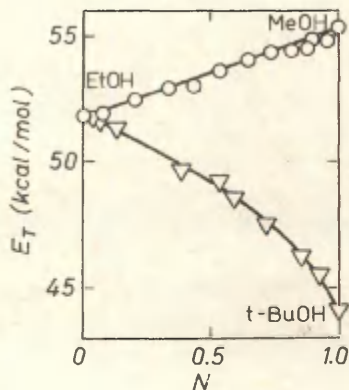


Рис. I. Зависимость  $E_T$ -параметров бинарных смесей этанола с метанолом (O) и трет.-  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  ( $\nabla$ ) от молярной доли одного из компонент.

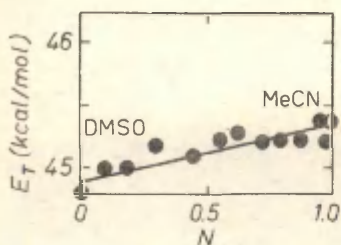


Рис. 2. Зависимость  $E_T$ -параметров бинарной системы ДМСО-ацетонитрил от молярной доли последнего.

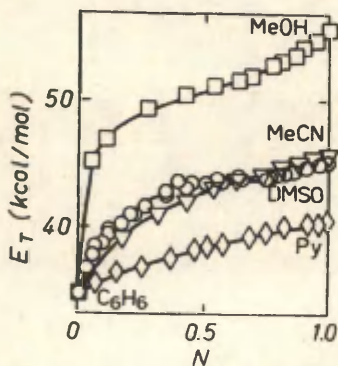


Рис. 3. Зависимость  $E_T$ -параметров бинарных смесей бензола с пиридином ( $\diamond$ ), метанолом ( $\square$ ), ДМСО ( $\triangle$ ) и ацетонитрилом ( $\nabla$ ) от молярной доли последних.

Таблица I

Сольватохромные сдвиги частоты максимума длинноволновой полосы поглощения N-фенол-пиридиний-бетаина в бинарных смесях спирт-спирт и ДМСО -  $\text{CH}_3\text{CN}^a$

| $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ |                        |       | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{трет.}-\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ |                        |       | $(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{CH}_3\text{CN}$ |                        |       |
|------------------------------------------------------|------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------|-------------------------------------------------|------------------------|-------|
| $N_{\text{MeOH}}$                                    | $\lambda_{\text{max}}$ | $E_T$ | $N_{\text{EtOH}}$                                                          | $\lambda_{\text{max}}$ | $E_T$ | $N_{\text{MeCN}}$                               | $\lambda_{\text{max}}$ | $E_T$ |
| 0                                                    | 552                    | 51.8  | 0                                                                          | 651                    | 43.9  | 0                                               | 638                    | 44.8  |
| 0.070                                                | 551                    | 51.9  | 0.079                                                                      | 628                    | 45.5  | 0.078                                           | 636                    | 45.0  |
| 0.203                                                | 545                    | 52.5  | 0.154                                                                      | 619                    | 46.2  | 0.096                                           | 636                    | 45.0  |
| 0.335                                                | 540                    | 52.9  | 0.289                                                                      | 603                    | 47.4  | 0.181                                           | 635                    | 45.0  |
| 0.435                                                | 539                    | 53.0  | 0.420                                                                      | 589                    | 48.5  | 0.285                                           | 633                    | 45.2  |
| 0.536                                                | 533                    | 53.6  | 0.470                                                                      | 581                    | 49.2  | 0.440                                           | 634                    | 45.1  |
| 0.637                                                | 529                    | 54.1  | 0.613                                                                      | 576                    | 49.6  | 0.541                                           | 632                    | 45.2  |
| 0.728                                                | 526                    | 54.4  | 0.870                                                                      | 557                    | 51.3  | 0.614                                           | 631                    | 45.3  |
| 0.810                                                | 525                    | 54.5  | 0.937                                                                      | 554                    | 51.6  | 0.722                                           | 632                    | 45.2  |
| 0.871                                                | 520                    | 54.9  | 0.968                                                                      | 551                    | 51.9  | 0.798                                           | 632                    | 45.2  |
| 0.891                                                | 520                    | 55.0  | 1.00                                                                       | 551                    | 51.9  | 0.875                                           | 632                    | 45.2  |
| 0.965                                                | 521                    | 54.9  |                                                                            |                        |       | 0.965                                           | 630                    | 45.4  |
| 1.00                                                 | 516                    | 55.4  |                                                                            |                        |       | 0.983                                           | 632                    | 45.2  |
|                                                      |                        |       |                                                                            |                        |       | 1.00                                            | 630                    | 45.4  |

a --  $\lambda_{\text{max}}$  даны в нанометрах,  $E_T$  в ккал/моль.

Таблица 2

Сольватохромные сдвиги частоты максимума длинноволновой полосы поглощения  
N-фенол-пиридиний бетаина в смесях бензола с пиридином,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ДМСО и  $\text{CH}_3\text{ONa}$

| $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$    |                        |              | $\text{CH}_3\text{CN}$            |                        |              | ДМСО                              |                        |              | $\text{CH}_3\text{ONa}$           |                        |              |
|-----------------------------------|------------------------|--------------|-----------------------------------|------------------------|--------------|-----------------------------------|------------------------|--------------|-----------------------------------|------------------------|--------------|
| $\text{N}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ | $\lambda_{\text{max}}$ | $\text{E}_T$ | $\text{N}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ | $\lambda_{\text{max}}$ | $\text{E}_T$ | $\text{N}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ | $\lambda_{\text{max}}$ | $\text{E}_T$ | $\text{N}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ | $\lambda_{\text{max}}$ | $\text{E}_T$ |
| I                                 | 2                      | 3            | 4                                 | 5                      | 6            | 7                                 | 8                      | 9            | 10                                | 11                     | 12           |
| 0                                 | 707                    | 40.4         | 0                                 | 627                    | 45.5         | 0                                 | 637                    | 44.9         | 0                                 | 517                    | 55.3         |
| 0.062                             | 710                    | 40.3         | 0.037                             | 628                    | 45.5         | 0.040                             | 636                    | 45.0         | 0.023                             | 519                    | 55.1         |
| 0.071                             | 708                    | 40.4         | 0.046                             | 628                    | 45.5         | 0.083                             | 642                    | 44.5         | 0.048                             | 522                    | 54.8         |
| 0.166                             | 712                    | 40.2         | 0.062                             | 629                    | 45.5         | 0.091                             | 640                    | 44.7         | 0.075                             | 527                    | 54.3         |
| 0.237                             | 718                    | 39.8         | 0.127                             | 638                    | 44.8         | 0.146                             | 642                    | 44.5         | 0.102                             | 528                    | 54.2         |
| 0.347                             | 730                    | 39.2         | 0.197                             | 643                    | 44.5         | 0.163                             | 648                    | 44.1         | 0.133                             | 533                    | 53.6         |
| 0.421                             | 735                    | 38.9         | 0.276                             | 650                    | 44.0         | 0.201                             | 649                    | 44.1         | 0.163                             | 536                    | 53.4         |
| 0.481                             | 738                    | 38.7         | 0.371                             | 661                    | 43.9         | 0.239                             | 649                    | 44.1         | 0.198                             | 538                    | 53.1         |
| 0.530                             | 748                    | 38.2         | 0.468                             | 660                    | 43.3         | 0.266                             | 652                    | 43.7         | 0.225                             | 542                    | 52.8         |
| 0.644                             | 760                    | 37.6         | 0.570                             | 682                    | 41.9         | 0.351                             | 654                    | 43.7         | 0.313                             | 550                    | 52.0         |
| 0.748                             | 775                    | 36.9         | 0.692                             | 700                    | 40.8         | 0.424                             | 661                    | 43.3         | 0.357                             | 555                    | 51.5         |
| 0.849                             | 790                    | 36.2         | 0.831                             | 732                    | 39.1         | 0.449                             | 659                    | 43.4         | 0.459                             | 560                    | 51.1         |
| 0.933                             | 810                    | 35.4         | 1.00                              | 825                    | 34.7         | 0.553                             | 669                    | 42.7         | 0.576                             | 569                    | 50.3         |
| 1.00                              | 829                    | 34.5         |                                   |                        |              | 0.656                             | 675                    | 42.4         | 0.722                             | 582                    | 49.1         |

Продолжение таблицы 2

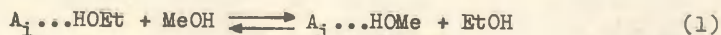
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7     | 8   | 9    | 10    | 11  | 12   |
|---|---|---|---|---|---|-------|-----|------|-------|-----|------|
|   |   |   |   |   |   | 0.734 | 688 | 41.6 | 0.897 | 612 | 45.7 |
|   |   |   |   |   |   | 0.788 | 698 | 41.0 | 0.947 | 636 | 44.9 |
|   |   |   |   |   |   | 0.824 | 703 | 40.7 | 1.00  | 825 | 34.7 |
|   |   |   |   |   |   | 0.878 | 716 | 39.9 |       |     |      |
|   |   |   |   |   |   | 0.880 | 725 | 39.4 |       |     |      |
|   |   |   |   |   |   | 0.911 | 733 | 38.7 |       |     |      |
|   |   |   |   |   |   | 0.936 | 742 | 38.5 |       |     |      |
|   |   |   |   |   |   | 0.942 | 755 | 37.9 |       |     |      |
|   |   |   |   |   |   | 0.968 | 780 | 36.7 |       |     |      |
|   |   |   |   |   |   | 1.00  | 825 | 34.7 |       |     |      |

а -- См. примечание к табл. I.

### Обсуждение

В рамках ранее<sup>I, 4, 9, 10, 14-16</sup> развитых представлений, линейная зависимость любой характеристики ( $\log k$ ,  $E_T$  и др.) растворенного вещества  $A_1$  от молярной доли  $N$  одного из компонент бинарного растворителя должна в простейшем случае соблюдаться в случае влияния лишь какого-нибудь единственного фактора, ответственного за сольватационное взаимодействие (полярность, поляризуемость, электрофильность или нуклеофильность) среды с молекулами  $A_1$ . С другой стороны, при постоянстве механизма сольватации (влияние только факторов неспецифической сольватации, параллельное воздействие неспецифической и специфической сольватации при полностью установившемся положении равновесия между  $A_1$  и специфически сольватирующими молекулами бинарного растворителя) такая ситуация может в частном случае реализоваться и в случае аддитивного неоднородного взаимодействия.

Из рис. 1 и 2 видно, что из четырех рассмотренных бинарных сред, состоящих из однотипных компонент, лишь в случае смеси метанола с этанолом и ДМСО с ацетонитрилом линейность  $E_T$  от молярной доли компонента соблюдается, бесспорно, во всем интервале варьирования состава системы. По всей видимости, эффект среды в первом случае сводится к аддитивному и параллельному влиянию неспецифической сольватации растворенного вещества и пересольватации последнего близкими по своей электрофильности компонентами смеси метанолом и этанолом, согласно следующей упрощенной схеме:



Возможно, что линейный ход зависимости  $E_T$  величин смеси ДМСО с ацетонитрилом от молярной доли одного из компонент также говорит об аналогичной пересольватации красителя и его комплексов с ДМСО молекулами ацетонитрила по мере увеличения концентрации последнего в бинарной системе. При этом вызывает удивление обстоятельство, что такая преимущественная пересольватация ацетонитрилом происходит несмотря на меньший

дипольный момент ацетонитрила (3.45 D) по сравнению с ДМСО (3.9 D). При этом следует напомнить, что и диэлектрическая проницаемость ацетонитрила (37.5)<sup>17</sup> меньше, чем у ДМСО (46.4)<sup>17</sup>. Возможно, что здесь свою роль играют различия в стерических характеристиках указанных молекул, вследствие чего  $\text{CH}_3\text{CN}$  может легче ассоциироваться с красителем<sup>+</sup>.

Для системы, состоящей из несколько больше различающихся друг от друга однотипных компонент — этанола и трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  линейная зависимость  $E_T$ -параметров от состава этой смеси, однако, не распространяется на весь диапазон варьирования соотношений указанных спиртов. Из рис. 4 видно, что в данном случае наблюдаются уже довольно умеренные, хотя и значимые отклонения  $E_T$  от его молярнодолевой аддитивности, которые по своей величине почти сравнимы с таковыми для систем ДМСО-спирт<sup>1</sup>. При этом максимум величины  $\Delta E_T$  (1,3 ккал/моль) проявляется при избытке менее "полярной" компоненты ( $N_{\text{этанол}} = 0.3-0.4$ ).

Еще меньше отклонения от аддитивности в случае  $E_T$  параметров системы бензол-пиридин (см. рис. 4).

Напомним, что в отличие от рассмотренного в настоящей работе сольватохромизма  $E_T$  параметров, влияние последних двух бинарных смесей ( $\text{C}_6\text{H}_6$ -пиридин и трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ -этанол) на сольволиз трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}^{2-4, 9}$  формально свидетельствует об однотипном и однородном воздействии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{CON}$ , с одной стороны, и  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  с другой, на скорость указанной гетеролитической реакции. Проявление некоторой неоднородности в их влиянии на  $E_T$ -параметры может быть либо связано со значительно большей чувствительностью спектрального  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода, свойственного пиридиный-N-фенол-бетаину, от не-

\*Не исключено, что сольватация молекулами ДМСО высокополярного, высокоосновного и высокополяризуемого фенолят-иона красителя происходит по двум каналам — через диполь-дипольную ассоциацию типа  $\text{N}^+-\text{O}^-$  или посредством прямого взаимодействия центра  $\text{O}^- - \text{S}^+$  основности красителя — атома кислорода с атомом координационно-ненасыщенного атома серы ДМСО.<sup>18</sup>

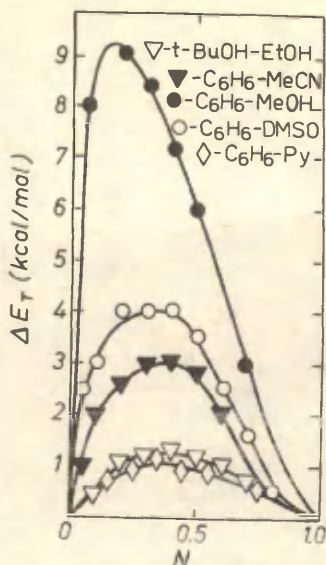


Рис. 4. Отклонения  $\Delta E_T$ -параметров некоторых бинарных растворителей от значений, предсказанных на основе предположения об их молярно-дольной аддитивности.

-специфических и специфических воздействий, либо вызвано какими-нибудь особенностями (например, стерические препятствия к сольватации) специфической сольватации последнего указанными компонентами бинарных смесей<sup>\*</sup>. Поведение  $E_T$ -параметров

<sup>\*</sup> Строго говоря, несмотря на предпринятые в экспериментальной части этой работы меры предосторожности, нет абсолютной уверенности и в том, что для системы пиридин-бензол полностью элиминировано влияние малейших примесей воды, которые могут попасть в бензол с добавками более гигроскопичного пиридина. Напомним, что разность в  $E_T$ -параметрах бензола и воды составляет около 29 ккал/моль.

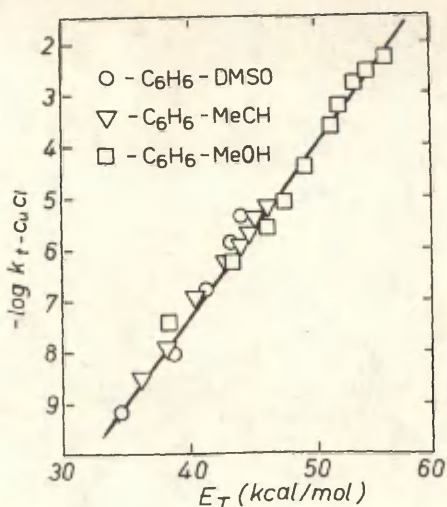


Рис. 5. Взаимосвязь между  $\log k$  сольволиза трет.-кумилхлорида и  $E_T$ -параметрами смесей бензола с метанолом, ДМСО и  $CH_3CN$ .

в смесях метанола, ацетонитрила и диметилсульфоксида с аполлярным апротонным растворителем — бензолом характеризуется во всех изученных нами случаях криволинейным ходом зависимости (см. рис. 3)  $E_T$  от молярной доли "полярной" компоненты смеси. Рис. 4 свидетельствует, что в этих случаях отклонения от молярно-дольной аддитивности выражены гораздо более отчетливо ( $\Delta E_T = 3\text{--}11$  ккал/моль), чем это было отмечено выше для смесей предполагаемо-однотипных растворителей.

Характер и направление влияния бинарных растворителей этого типа на  $E_T$ -параметры, однако, формально-качественно соответствует представлениям, которые развиты ранее для объяснения хода зависимости  $\log k$  сольволиза третичных алкил- и

аралкилгалоидов от состава и природы смешанного растворителя (см. также рис. 5, свидетельствующий о довольно тесном параллелизме в поведении величин  $\log k$  сольволиза трет.-кумилхлоридов и  $E_T$ -параметров в смесях бензола с метанолом, ДМСО и  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Они также совместимы с аналогичной схемой, использованной для интерпретации влияния смесей диполярных апротонных растворителей со спиртами на их  $E_T$ -параметры<sup>1</sup>.

При этом следует заметить, что вопреки ожиданиям, поведение  $E_T$ -параметров смеси бензол-ДМСО характеризуется (см. рис. 6) во всем интервале изменения соотношений этих компонент линейной зависимостью указанных величин от функции ди-

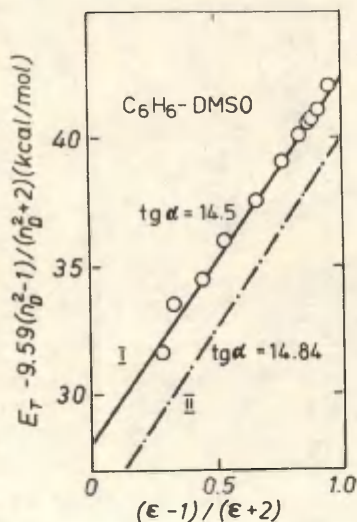


Рис. 6. Зависимость исправленных на вклад поляризуемости величин  $E_T$  для системы  $\text{C}_6\text{H}_6$ -ДМСО от функции диэлектрической проницаемости  $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$  (прямая I). Прямая (II) -- аналогичная зависимость для индивидуальных стандартных растворителей (см. ур. (2) в тексте и работы<sup>17, 19</sup>).

электрической постоянной в виде  $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$  с наклоном  $(14.5 \pm 0.5)$ , практически совпадающим с таковым для предложенной ранее<sup>19</sup> зависимости (см. уравн. (2))  $E_T$ -параметров от полярности и поляризуемости индивидуальных растворителей:

$$E_T = 25.1 + 14.84(\xi-1)/(\xi+2) + 9.59(n_D^2-1)/(n_D^2+2) \quad (2)$$

С учетом вклада поляризуемости ( $9.59 (n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2) \approx 2,8$  ккал/моль), отрезок ординаты зависимости  $E_T$  для указанной бинарной смеси станет равным  $\sim 28$  ккал/моль\*. Другими словами, благодаря каким-то специфическим и примерно эквивалентным по интенсивности механизмам взаимодействия (которые не описываются уравнением (2)) как  $C_6H_6$ , так и ДМСО с бетаиноподобным красителем, прямая, описывающая зависимость  $E_T$ -параметров от полярности указанной бинарной смеси, смещена параллельно вверх по  $E_T$ -оси от соответствующей прямой для индивидуальных растворителей, выбранных в качестве стандартных (бензол и ДМСО не принадлежат к последним) при определении  $I^7, I^9$  параметров электрофильности растворителей Е.

#### Литература

1. И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель, этот журнал, 20, 513 (1983).
2. И.А. Коппель, там же, 2 (I), 167 (1965).
3. И.А. Коппель, там же, 2(2), 169 (1965).
4. И.А. Коппель. Диссертация, Тарту, 1968.
5. М. Пейпс, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл, И.А. Коппель, этот журнал, 13, 203 (1976).
6. С.С. Гитис, А.Я. Каминский, Л.Н. Савинова, этот журнал, 9, 603 (1972).
7. С.М. Шейн, В.П. Мамаев, О.А. Загуляева, А.И. Швец, там же, 9, 897 (1972).
8. R.E. Pincock, J. Am. Chem. Soc., 86, 1820(1964).
9. И.А. Коппель, В.А. Пальм, этот журнал, 4, 892 (1967); 6, 504 (1969).
10. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Химия, Лен., 1977.
11. Z.B. Maksimovič, C. Reichardt, and A. Spirič, Z. Anal. Chem., 270, 100(1974).
12. S. Balakrishnan and A.J. Eastel, Austr. J. Chem.,

\* Величины  $\xi$  и  $n_D$  для системы  $C_6H_6$ -ДМСО взяты из работы<sup>20</sup>.

- 34, 933, 943(1981).
13. C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, New York, 1979.
14. И.А. Коппель, А.О. Кыргесаар, В.А. Пальм, этот журнал, I(2), 125(1964).
15. И.А. Коппель, А.И. Паю, М.М. Карельсон, Ю.Б. Коппель, там же, 13, 463 (1976).
16. В.А. Амеличев, В.Г. Саидов, ЖОХ, 51, 187(1981).
17. I.A. Koppel and V.A. Palm, in book, N.B. Chapman, J. Shorter (Ed.), *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum, London, 1972, 203-281.
18. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, этот журнал, 20, 3(1983).  
Т.Ф. Магнера, J. Sunner and P. Kebarle, *Int.J.Mass. Spectr. Ion Phys.*, 37, 185(1981).
19. И.А. Коппель, А.И. Паю, этот журнал, 11, 139(1974).
20. J.J. Lindberg, J. Kenttämä, and A. Nissema, *Suomen Kem.*, B34, 156(1961).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ  $\sigma$ -КОМПЛЕКСОВ НИТРО-  
СОЕДИНЕНИЙ С АЦЕТОНОМ.

УШ. Относительная стабильность комплексов Яновского полонитродифенилсульфидов.

Н.Н.Алехина, А.Я.Каминский, С.С.Гитис,  
А.В.Иванов, Д.М.Кузнецов

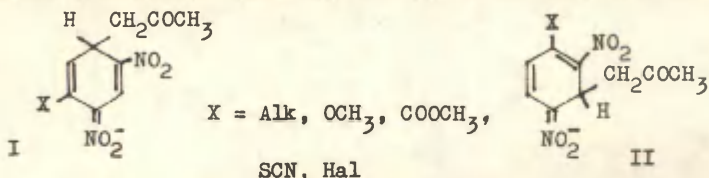
Тульский государственный педагогический институт

Поступило 10 ноября 1983 г.

Изучена кинетика разложения  $\sigma$ -комплексов полонитродифенилсульфидов с ацетоналием в ацетоне и его смеси с метанолом. Определены константы скоростей псевдопервого и второго порядков реакции. Введение нитрогрупп в тиофенильный заместитель увеличивает стабильность  $\sigma$ -комплексов (III) в большей степени, чем изомеров типа (IV). Спектрофотометрически установлена изомеризация комплекса (III) в термодинамически более устойчивый аддукт (IV).

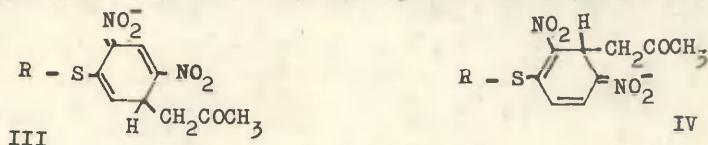
Разработка методов синтеза и выделение в свободном виде изомерных  $\sigma$ -комплексов Яновского типа (I) и (II) для м-динитробензола и его производных, содержащих различные заместители, позволяет всесторонне изучить их строение и свойства. В результате исследования кинетики разложения этих  $\sigma$ -комплексов<sup>1-3</sup> в различных условиях установлено, что аддукты типа (I) более устойчивы, чем типа (II). Последние с трудом удается выделить в небольших количествах в смеси с более

стабильным изомером (I). Недавно<sup>4</sup> было показано, что I-X-



2,4-динитробензолы (X = Salk, Sar ) образуют преимущественно  $\sigma$ -комплексы типа (II), разложение которых протекает с большей скоростью, чем аддуктов типа (I).

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики разложения  $\sigma$ -комплексов Яновского ряда полинитродифенилсульфидов (Шб-г), (IVб-г) и 2,4-динитроанизола (Ша), (IVа).



R = а) CH<sub>3</sub>; б) Ph; в) n-NO<sub>2</sub>Ph; г) 2,4(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ph

Скорость разложения определяли по изменению во времени оптической плотности в максимумах поглощения растворов комплексов (Ша-г) или (IVа-г) в ацетоне и ацетон-метанольных смесях. Наличие изобестической точки при 576 нм в спектре поглощения ацетонового раствора  $\sigma$ -комплексов тетранитродифенилсульфида указывает на изомеризацию менее стабильного аддукта (IVг) в термодинамически более устойчивый комплекс (Шг) (Рис. I.). Поэтому изучение кинетики разложения аддуктов типа (III) проводили после предварительного полного разложения изомеров типа (IV).

Ранее было показано<sup>5,6</sup>, что добавление к ацетону протонодонорных растворителей (спиртов, воды) резко ускоряет реакцию разложения  $\sigma$ -комплекс Яновского. При этом величина константы скорости псевдопервого порядка линейно связана с концентрацией спирта (воды) только в определенном интервале, который тем меньше, чем больше скорость разложения комплекса. В соответствии с этим разложение изомеров (III) и (IV) про-

водили в ацетоне с содержанием метанола от 2 до 15%.

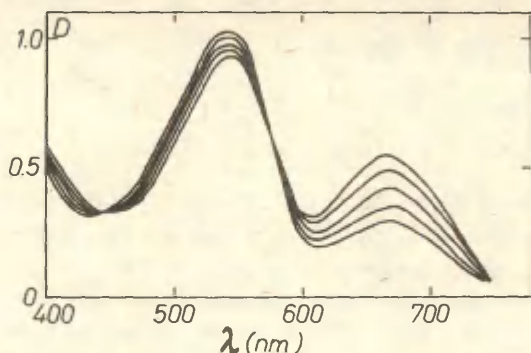


Рис.1. Электронные спектры поглощения ацетонового раствора  $\sigma$ -комплексов тетранитродифенилсульфида во времени.

Построение зависимостей в координатах логарифм оптической плотности – время показывает, что все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые. Это свидетельствует о первом порядке реакции по разлагающемуся компоненту для обоих изомеров во всех используемых смесях растворителей. С увеличением концентрации метанола скорости разложения  $\sigma$ -комплексов линейно возрастают (Рис.2), что позволило по углу наклона прямых вычислить константы скоростей второго порядка для обоих изомеров. Для наиболее стабильных из исследуемых соединений – аддуктов (Шв) и (Шг) экспериментальное определение констант разложения в ацетоне оказалось затруднительным. Они были получены экстраполяцией линейных зависимостей, приведенных на рис.2 к нулевому содержанию метанола в ацетоне (таблица). Проводимая экстраполяция является обоснованной, поскольку для всех изомерных  $\sigma$ -комплексов полинитродифенилсульфидов наблюдается достаточно хорошее совпадение экспериментально определенных констант скорости псевдопервого порядка в ацетоне, содержащем до 0,2% воды, и величин полученных из зависимости  $\lg k - C_{\text{CH}_3\text{OH}}$  (Рис.2). Такая сходимость кроме того свидетельствует о том, что при

малом содержании в ацетоновом растворе протонодонорных агентов их влияние на скорость разложения анионных  $\sigma$ -комплексов аддитивно.

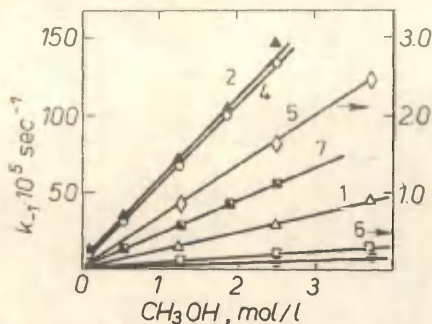


Рис. 2. Зависимость констант скоростей разложения от концентрации метанола в ацетоне  $\sigma$ -комплексов сульфидов: 1- Ша, 2- IYa, 3- Шб, 4- IVб, 5- Шв, 6- Шг, 7- IVг.

Как видно из полученных данных (таблица), с введением нитрогруппы в тиофенильный заместитель (PhS) стабильность комплексов типа (III) и (IV) повышается. Однако, если влияние электроноакцепторного заместителя R на устойчивость аддуктов типа (IV) незначительно ( $k_{-1}^{\text{IVa}}/k_{-1}^{\text{IVг}}=4$ ), то для изомеров (III) наблюдается резкая стабилизация при переходе от тиоанизольного заместителя к динитротифенильному ( $k_{-1}^{\text{IIIa}}/k_{-1}^{\text{IIIг}}=170$ ). Аналогичные закономерности имеют место при сопоставлении констант второго порядка. Несмотря на то, что изомеры типа (IVa-в) образуются при синтезе<sup>4</sup> в гораздо больших количествах (до 80%), разложение их протекает с более высокой скоростью.

Сравнение полученных величин (табл.) со значениями констант разложения  $\sigma$ -комплексов I-X-2,4-динитробензола<sup>4</sup> указывает на большую скорость разложения как комплексов (Ша,б), так и типа (IVa,б), но для изомеров типа (III) это отличие более резкое. Напротив, п-нитротифенильный заместитель по своему стабилизирующему влиянию в аддуктах типа (IIIв) близок к акцепторной  $\text{COOCH}_3$ -группе, а устойчивость аналогичного изомера тет-

Таблица

Константы скоростей разложения изомерных G-комплексов Яновского типа (III) и (IV) в ацетоне и его смеси с метанолом.

| Заместитель<br>R                       | струк-<br>тура | $\lambda_{\text{макс.}}$<br>нм | $k_{-1} \cdot 10^5$ , сек $^{-1}$ |         |                               |       |       |       |       | $k \cdot 10^5$<br>л/мол $\cdot$ с<br>в ацетоне |
|----------------------------------------|----------------|--------------------------------|-----------------------------------|---------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|------------------------------------------------|
|                                        |                |                                | в ацетоне                         |         | смесь метанола (%) с ацетоном |       |       |       |       |                                                |
|                                        |                |                                | экспер.                           | в числ. | 2                             | 5     | 7,5   | 10    | 15    |                                                |
| OH <sub>3</sub>                        | IIIa           | 570                            | 1,37                              | 1,25    | -                             | 14,80 | -     | 30,06 | 48,06 | 12,50                                          |
|                                        | IVa            | 634                            | 10,29                             | 9,95    | 34,32                         | 71,0  | 102,8 | 148,1 | -     | 55,0                                           |
| Ph                                     | IIIb           | 562                            | 0,43                              | 0,47    | -                             | 3,45  | -     | 6,27  | 9,47  | 3,94                                           |
|                                        | IVb            | 660                            | 7,09                              | 7,38    | 33,01                         | 68,3  | 98,2  | 134,2 | -     | 53,33                                          |
| p - NO <sub>2</sub> Ph                 | IIIb           | 556                            | -                                 | 0,08    | -                             | 0,87  | -     | 1,61  | 2,48  | 0,667                                          |
|                                        | IVb            | 667                            | 3,99                              | 4,24    | 20,26                         | 44,89 | 66,0  | 85,8  | -     | 35,08                                          |
| 2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph | IIIr           | 546                            | -                                 | 0,008   | -                             | 0,09  | -     | 0,20  | 0,32  | 0,081                                          |
|                                        | IVr            | 670                            | 2,54                              | 2,68    | 15,15                         | 26,48 | 43,9  | 55,9  | -     | 23,04                                          |

Относительное стандартное отклонение по данным параллельных кинетических опытов от 0,6 до 4,7%.

ранитродифенилсульфида (III) приближается к комплексу Яновского сим-тринитробензола<sup>1</sup>. В тоже время разложение соответствующих продуктов присоединения ацетон-кадия между нитро-группами (IV,г) протекает со скоростями на два-три порядка выше, чем комплексов (III,г).

Поскольку в литературе отсутствуют  $\sigma^-$ -величины  $p\text{-NO}_2\text{PhS}$  и  $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{PhS}$  - групп, нами была проверена взаимосвязь логарифмов констант скоростей разложения с  $\sigma^-$ -константами нитрогрупп тиоарильного заместителя. Проведенный анализ показал, что наиболее высокие коэффициенты корреляции ( $r_{\text{III}} = 0,9945$ ,  $r_{\text{IV}} = 0,9978$ ) наблюдаются в случае  $\sigma^-$ -величин, характеризующих прямое полярное сопряжение акцепторных  $\text{NO}_2$ -групп с электронодонорным циклогексadiensовым кольцом. Как видно из представленных графиков (Рис.3) коэффициент чувствительности для изомеров типа (III) ( $\rho = 0,68$ ) в 3,7 раза выше, чем для комплексов структуры (IV,  $\rho = 0,18$ ).

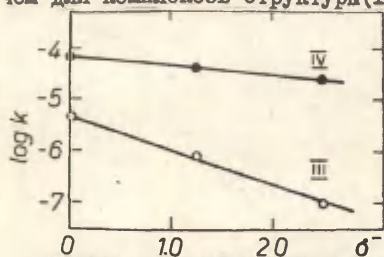


Рис.3. Зависимость  $\lg k$  от  $\sigma^-$  величин нитрогрупп заместителя

Таким образом, помимо электронной природы заместителя на стабильность исследуемых продуктов существенное влияние оказывает структура комплекса и характер передачи электронного влияния на реакционный центр.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\sigma^-$ -Комплексы полинитродифенилсульфидов получены по методике описанной в работе<sup>2</sup>. Строение выделенных продуктов доказано методами ЯМР, ИК, электронной спектроскопии и элементным анализом<sup>4</sup>.

Растворители очищались и абсолютировались по известным методикам<sup>7</sup>. Используемые смеси их готовились смешением соответствующих аликвотных объемов.

Изучение кинетики разложения  $\beta$ -комплексов проводилось по описанной ранее методике<sup>5</sup>. Измерение скорости разложения аддуктов типа (III) проводили после предварительного разложения изомеров типа (IV). Для чего ацетоновый раствор смеси комплексов выдерживали 7 - 12 часов при комнатной температуре. Электронные спектры поглощения записывались на спектрофотометре СФ-14 в термостатированной ячейке при  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Кинетические данные обрабатывались по уравнению реакции первого порядка:  $k\tau = 2.303(\lg D_0 - \lg D)$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э.А.Бронштейн, А.Я.Каминский, С.С.Гитис. Реакц. способн. орг. соедин., 9, вып.4, 1129 (1972).
2. Л.Н.Савинова, С.С.Гитис, Э.Э.Гольтеузен, А.Я.Каминский. ЖОрХ, 8, 1629 (1972).
3. Э.А.Мякишева, Л.В.Илларионова, Л.С.Гитис, А.Я.Каминский, А.И.Глаз. в сб. "Синтез, анализ и структура органических соединений", труды ТТШ, вып.8, II (1977).
4. Н.Н.Алехина, С.С.Гитис, Ю.Д.Грудцын, А.Я.Каминский. ЖОрХ, в печати.
5. С.С.Гитис, А.Я.Каминский, Л.Н.Савинова. Реакц. способн. орг. соедин., 9, вып.3, 603 (1972).
6. С.С.Гитис, А.Я.Каминский, Л.Н.Савинова. Реакц. способн. орг. соедин., 8, вып.2, 399 (1971).
7. А.Гордон, Р.Форд. "Спутник химика", Мир, 439 (1976)

УФ-СПЕКТРЫ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРАЗИДОВ  
5-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ПИРИМИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С.П.Тумкявичюс, П.И.Вайнилавичюс

Вильнюсский госуниверситет им. В.Капсукаса, кафедра органической химии, 232006, г. Вильнюс, ул. Партизану, 24.

Поступило 15 ноября 1983 г.

Методом УФ-спектроскопии исследованы кислотно-основные свойства гидразидов 5-R-2-пиримидинкарбонových кислот, где  $R=NH_2$ ,  $CH_3O$ ,  $CH_3$ ,  $H$ ,  $Cl$ ,  $Br$ . Установлено, что в кислых растворах гидразидов сперва протонируется  $-NH_2$  группа гидразидного остатка, а затем гетероциклический атом азота кольца пиримидина; в щелочных растворах диссоциирует  $-NH-$  группа гидразидного остатка. Проведен корреляционный анализ констант ионизации  $-NH-$  и  $-NH_2$  групп гидразидного остатка от постоянных заместителей 5-ого положения кольца пиримидина. Полученные результаты сравниваются с данными для аналогичной серии гидразидов пара-замещенных бензойных кислот.

Ранее I методом  $I_H$ -ДМР нами было изучено влияние заместителей на химические сдвиги протонов аминогрупп гидразидов 5-замещенных 2-пиримидинкарбонových кислот. В настоящем сообщении мы представляем результаты исследований методом УФ-спектроскопии кислотно-основных свойств гидразидов 5-замещенных 2-пиримидинкарбонových кислот (I) и влияния заместителей на константы ионизации этих соединений.

В УФ-спектрах гидразидов I в нейтральных водных растворах наблюдаются два максимума поглощения (табл. I). При увеличении кислотности растворов гидразидов в интер-

Таблица I

Характеристики УФ-спектров гидразидов 5-замещенных  
2-пиримидинкарбоновых кислот (I) и их кислотно-  
основных форм (в воде)

| R                     | I, pH=7,0                                  | $I \cdot H^+$                              | $I \cdot 2H^+$                             | I, 1N NaOH                                          |
|-----------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|                       | $\lambda_{\max, \text{HM}} (\lg \epsilon)$ | $\lambda_{\max, \text{HM}} (\lg \epsilon)$ | $\lambda_{\max, \text{HM}} (\lg \epsilon)$ | $\lambda_{\max, \text{HM}}^{\pi\pi} (\lg \epsilon)$ |
| $\text{NH}_2$         | 280 (4,20)                                 | 288 (4,23)                                 | 300 (4,21)<br>340 (3,97)                   | 280 (4,12)                                          |
| $\text{CH}_3\text{O}$ | 248 (4,11)<br>270 (4,01) <sup>‡</sup>      | 255 (4,16)                                 | 263 (4,13)<br>295 (4,02)                   | 280 (3,96)                                          |
| $\text{CH}_3$         | 225 (4,04)<br>250 (3,86) <sup>‡</sup>      | 230 (4,10)                                 | 230 (4,00)<br>263 (3,91)                   | 285 (3,79)                                          |
| H                     | 211 (3,84)<br>245 (3,64)                   | 218 (3,95)                                 | 218 (3,93)<br>253 (3,83)                   | 290 (3,68)                                          |
| Cl                    | 230 (4,08)<br>258 (3,84) <sup>‡</sup>      | 235 (4,12)                                 | 245 (4,08)<br>273 (3,94)                   | 300 (3,83)                                          |
| Br                    | 240 (4,08)<br>263 (3,89) <sup>‡</sup>      | 245 (4,14)                                 | 255 (4,05)<br>285 (3,93)                   | 302 (3,81)                                          |

<sup>‡</sup> плечо;

<sup>‡‡</sup> Характеристики длинноволновой абсорбционной полосы.

вале pH=7,0–I,0 коротковолновая полоса поглощения претерпевает батохромный сдвиг и гиперхромный эффект, причем кривые поглощения образуют изобестическую точку (рис. 1а, кривые 1, 2, 3). Аналогичные изменения в этих же условиях наблюдаются и в УФ-спектрах гидразидов пара-замещенных бензойных кислот (II) <sup>2</sup>.

При дальнейшем увеличении кислотности водных растворов гидразидов I появляется новый максимум поглощения в длинноволновой части спектра (рис. 1б), который зависимо от заместителя окончательно оформляется у  $\text{H}_0$  –2,5 – –6,5. Абсорбционные кривые гидразидов бензойных кислот (II) в аналогичных условиях претерпевают только небольшой батохром-

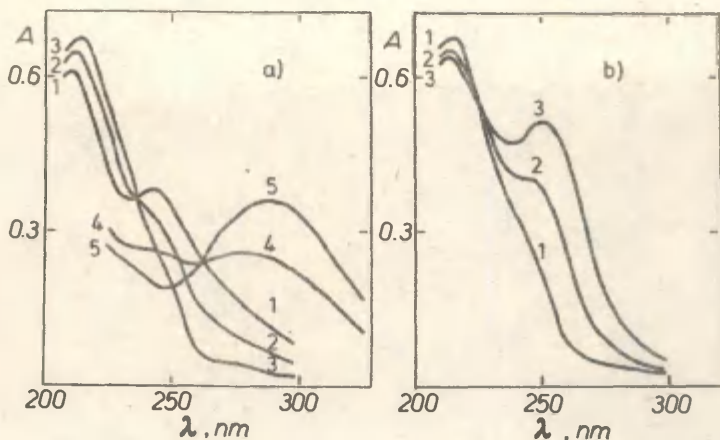


Рис. 1. Спектры поглощения гидразида 2-пиримидинкарбоновой кислоты при различной кислотности раствора  $C = 7,9 \cdot 10^{-5}$  моль/л. а) pH: 1 - 7,0; 2 - 2,24; 3 - 1,07; 4 - 11,65; 5 - 1N NaOH. б) pH: 1 - 1,07;  $H_0$ : 2 - -1,60; 3 - -4,05.

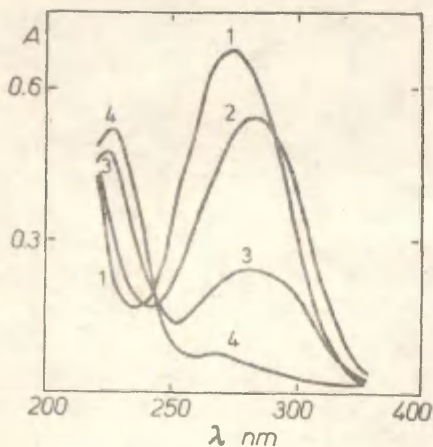
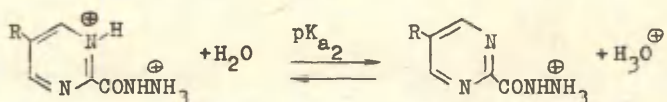
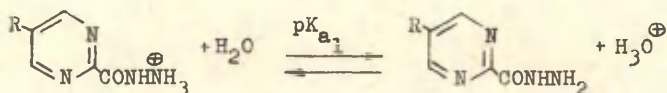
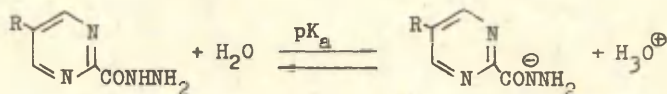


Рис. 2. Спектры поглощения гидразида п-аминобензойной кислоты.  $C = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. pH: 1 - 7,0; 2 - 3,05; 3 - 2,11; 4 - 1,07.

ный сдвиг, обусловленный изменением полярности среды. В щелочной среде УФ-спектры соединений I изменяются аналогичным образом (рис. 1а, кривые 1,4,5), как и УФ-спектры ароматических аналогов<sup>2,3</sup>.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что изменения в УФ-спектрах гидразидов 2-пиримидинкарбоновых кислот (I) обусловлены следующими кислотно-основными равновесиями:



Необходимо отметить, что УФ-спектр гидразида 5-амино-2-пиримидинкарбоновой кислоты изменяется в зависимости от кислотности среды таким же образом, как и других гидразидов настоящей серии, т.е. основность аминогруппы в пятом положении кольца пиримидина, по-видимому, является менее выраженной, чем основность первичной аминогруппы гидразидного остатка. Изменение абсорбционных кривых гидразида п-аминобензойной кислоты, представленных на рис. 2, позволяет заключить, что в этом случае сперва протонируется аминогруппа в пара-положении бензольного кольца, вследствие чего неподеленная пара электронов аминогруппы выводится из сопряжения с бензольным кольцом и в УФ-спектре наблюдается гипсохромный сдвиг абсорбционных полос.

Также интересно отметить, что в гидразидах 5-замещенных 2-пиримидинкарбоновых кислот (I) первая протонизация

имеет место по атому азота первичной аминогруппы гидразидного остатка в отличие от гидразидов пиридинкарбоновых кислот, в которых сперва протонируется гетероциклический атом азота <sup>4</sup>.

С целью количественной оценки реакционной способности гидразидов 5-замещенных 2-пиримидинкарбоновых кислот (I) нами были определены константы кислотной ( $pK_a$ ) и основной ионизации ( $pK_{aI}$ ,  $pK_{a2}$ ), значения которых приведены в таблице 2. Здесь же приведены значения  $pK_a$  и  $pK_{aI}$  аналогичных гидразидов пара-замещенных бензойных кислот.

Таблица 2

Константы ионизации<sup>ж</sup> гидразидов 5-замещенных 2-пиримидинкарбоновых (I) и пара-замещенных бензойных кислот (II)

| R                 | $pK_a^{\Pi}$                | $\lambda_{ан}^{жж}$ | $pK_{aI}^{\Pi}$            | $\lambda_{ан}$ | $pK_{a2}^{\Pi}$             | $\lambda_{ан}$ | $pK_a^{Б\ 3ж}$              | $pK_{aI}^{Б\ 3ж}$          |
|-------------------|-----------------------------|---------------------|----------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|----------------------------|
| NH <sub>2</sub>   | 12,60 <sup>±</sup><br>±0,05 | 245                 | 2,97 <sup>±</sup><br>±0,05 | 235            | -0,03 <sup>±</sup><br>±0,06 | 340            | -                           | -                          |
| CH <sub>3</sub> O | 12,08 <sup>±</sup><br>±0,04 | 247                 | 2,57 <sup>±</sup><br>±0,04 | 231            | -1,75 <sup>±</sup><br>±0,06 | 295            | 12,83 <sup>±</sup><br>±0,03 | 3,25 <sup>±</sup><br>±0,03 |
| CH <sub>3</sub>   | 11,96 <sup>±</sup><br>±0,04 | 285                 | 2,56 <sup>±</sup><br>±0,03 | 270            | -0,86 <sup>±</sup><br>±0,05 | 263            | 12,75 <sup>±</sup><br>±0,03 | 3,15 <sup>±</sup><br>±0,03 |
| H                 | 11,65 <sup>±</sup><br>±0,02 | 290                 | 2,52 <sup>±</sup><br>±0,02 | 265            | -1,41 <sup>±</sup><br>±0,06 | 253            | 12,52 <sup>±</sup><br>±0,03 | 3,05 <sup>±</sup><br>±0,03 |
| Cl                | 11,40 <sup>±</sup><br>±0,03 | 300                 | 2,46 <sup>±</sup><br>±0,04 | 273            | -3,57 <sup>±</sup><br>±0,06 | 273            | 12,09 <sup>±</sup><br>±0,03 | 3,02 <sup>±</sup><br>±0,03 |
| Br                | 11,40 <sup>±</sup><br>±0,05 | 302                 | 2,39 <sup>±</sup><br>±0,04 | 280            | -3,72 <sup>±</sup><br>±0,07 | 285            | 12,15 <sup>±</sup><br>±0,05 | 3,00 <sup>±</sup><br>±0,03 |

<sup>ж</sup>  $\Pi$  - пиримидиновая серия, Б - бензольная серия;

<sup>жж</sup>  $\lambda_{ан}$  - аналитическая длина волны, нм;

<sup>3ж</sup> Лит. данные <sup>2,3</sup>.

Из сопоставления величин  $pK_a$ ,  $pK_{aI}$  гидразидов I с соответствующими константами гидразидов II<sup>I</sup>, видно, что основность первичной аминогруппы гидразидов бензойных кислот превышает основность аминогрупп гидразидов 2-пиримидинкарбоновых кис-

лот, а кислотность вторичной аминогруппы в бензольном ряду является менее выраженной, чем в ряду пиримидина. Этого и следовало ожидать, так как 2-пиримидильная группа проявляет более значительный электронноакцепторный характер, чем фенильная <sup>5</sup>.

Как видно из данных, приведенных в таблице 2, величины констант ионизации гидразидов зависят от природы заместителя. С целью количественной оценки влияния электронных эффектов заместителей на величины  $pK_a$ ,  $pK_{aI}$  соединений I и II методом наименьших квадратов были вычислены параметры корреляционных уравнений (таблица 3)

Таблица 3

Данные корреляционного анализа величин  $pK_a$ ,  $pK_{aI}$  гидразидов I, II от констант заместителей

| № ур. | у                     | $y_0^*$           | $\rho$             | $\rho_R^+$       | s     | r     | n | Конст. зам.            |
|-------|-----------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------|-------|---|------------------------|
| I     | 2                     | 3                 | 4                  | 5                | 6     | 7     | 8 | 9                      |
| 1     | $pK_a^{\text{II}}$    | $11,7 \pm 0,006$  | $-1,37 \pm 0,019$  | -                | 0,015 | 0,998 | 6 | $\sigma^-$             |
| 2     | $pK_a^{\text{II}}$    | $11,84 \pm 0,026$ | $-1,77 \pm 0,112$  | -                | 0,063 | 0,966 | 6 | $\sigma^0$             |
| 3     | $pK_a^{\text{II}}$    | $11,57 \pm 0,025$ | $-0,78 \pm 0,04$   | -                | 0,051 | 0,978 | 6 | $\sigma^+$             |
| 4     | $pK_a^{\text{II}}$    | $11,698 \pm 0,04$ | $-1,22 \pm 0,13$   | $-0,31 \pm 0,12$ | 0,053 | 0,972 | 5 | $\sigma^0, \sigma_R^+$ |
| 5     | $pK_{aI}^{\text{II}}$ | $2,52 \pm 0,016$  | $-0,565 \pm 0,048$ | -                | 0,037 | 0,940 | 6 | $\sigma^-$             |
| 6     | $pK_{aI}^{\text{II}}$ | $2,576 \pm 0,021$ | $-0,705 \pm 0,092$ | -                | 0,052 | 0,876 | 6 | $\sigma^0$             |
| 7     | $pK_{aI}^{\text{II}}$ | $2,46 \pm 0,021$  | $-0,32 \pm 0,033$  | -                | 0,043 | 0,916 | 6 | $\sigma^+$             |
| 8     | $pK_{aI}^{\text{II}}$ | $2,56 \pm 0,03$   | $-0,69 \pm 0,09$   | $-0,39 \pm 0,08$ | 0,051 | 0,974 | 5 | $\sigma^0, \sigma_R^+$ |

Продолжение таблицы 3

| I  | 2               | 3                 | 4                  | 5                  | 6     | 7     | 8 | 9                      |
|----|-----------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|---|------------------------|
| 9  | $\rho K_a^B$    | $12,47 \pm 0,012$ | $-1,48 \pm 0,058$  | -                  | 0,027 | 0,992 | 5 | $\sigma^-$             |
| 10 | $\rho K_a^B$    | $12,58 \pm 0,016$ | $-1,63 \pm 0,084$  | -                  | 0,034 | 0,967 | 5 | $\sigma^0$             |
| 11 | $\rho K_a^B$    | $12,34 \pm 0,051$ | $-0,765 \pm 0,132$ | -                  | 0,103 | 0,877 | 5 | $\sigma^+$             |
| 12 | $\rho K_a^B$    | $12,53 \pm 0,03$  | $-1,49 \pm 0,12$   | $-0,108 \pm 0,098$ | 0,045 | 0,963 | 5 | $\sigma^0, \sigma_R^+$ |
| 13 | $\rho K_{aI}^B$ | $3,1 \pm 0,009$   | $-0,44 \pm 0,05$   | -                  | 0,021 | 0,948 | 5 | $\sigma^-$             |
| 14 | $\rho K_{aI}^B$ | $3,12 \pm 0,017$  | $-0,43 \pm 0,087$  | -                  | 0,036 | 0,842 | 5 | $\sigma^0$             |
| 15 | $\rho K_{aI}^B$ | $3,05 \pm 0,003$  | $-0,268 \pm 0,009$ | -                  | 0,007 | 0,995 | 5 | $\sigma^+$             |
| 16 | $\rho K_{aI}^B$ | $3,06 \pm 0,01$   | $-0,299 \pm 0,03$  | $-0,218 \pm 0,03$  | 0,013 | 0,985 | 5 | $\sigma^0, \sigma_R^+$ |

\*  $y_0, \rho, \rho_R^+$  - коэффициенты в уравнениях  $y = y_0 + \rho x$  ( $x = \sigma^-, \sigma^0$  или  $\sigma^+$ ),  $y = y_0 + \rho \sigma^0 + \rho_R^+ \sigma_R^+$ .

✖ Исключена точка для гидразида I ( $R = \text{NH}_2$ ).

Значения коэффициентов корреляций  $r$  уравнений (I-3, 5-7, 9-II, 13-15) показывают, что  $\rho K_a^B$ ,  $\rho K_{aI}^B$  и  $\rho K_a^B$  лучше всего коррелируют с  $\sigma^-$ -константами Гамметта, а величины  $\rho K_{aI}^B$  - с  $\sigma^+$ -константами Броуна. Таким образом, можно сделать вывод, что в гидразидах I и II между заместителями R и реакционными центрами в гидразидном остатке проявляется эффект полярного резонанса <sup>6</sup>, для оценки вклада которого мы провели анализ констант ионизации от  $\sigma^0, \sigma_R^+$  - констант заместителей по уравнению  $y = y_0 + \rho \sigma^0 + \rho_R^+ \sigma_R^+$ . Выбор  $\sigma^0, \sigma_R^+$  - констант заместителей был сделан на основе данных <sup>7</sup>.

Сравнение значений  $\rho$  и  $\rho_R^+$  в уравнениях (4,8) и (12,16) показывает, что вклад эффекта полярного резонанса замести-

телей в соединениях I, II на величину  $pK_{aI}$  увеличивается по сравнению с вкладом полярного резонанса на  $pK_a$ . Кроме того, влияние эффекта полярного резонанса на  $pK_a^B$  является практически незначимым по сравнению с индукционным эффектом ( $\rho_R/\rho = 0,07$ ). Эти факты вполне можно объяснить, принимая во внимание взаимодействие заместителей с реакционными центрами в рассматриваемых протолитических реакциях.

Различное значение эффекта полярного резонанса заместителей на величины  $pK_{aI}^I$  и  $pK_{aI}^B$  ( $\rho_R^+/ \rho = 0,57$  и  $0,73$  для серии I и II, соответственно, см. уравн. 8,16), по-видимому, вызвано различной геометрией гидразидного остатка в соединениях I и II, так как в гидразидах 2-пиримидинкарбоновых кислот (I) может иметь место образование внутримолекулярной водородной связи между протоном  $-NH$ -группы гидразидного остатка и атомом азота кольца пиримидина I.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гидразидов I описан нами ранее I. Параметры корреляционных уравнений рассчитаны на ЭВМ "Минск-22" по программам, составленным к.ф.-м.н. Б.Балявичюсом. Константы заместителей брали:  $\sigma$ ,  $\sigma^+$  - из 6,  $\sigma^0$ ,  $\sigma_R^+$  - из 7.

Определение констант ионизации. Константы ионизации определяли спектрофотометрическим методом при температуре  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$  с использованием спектрофотометра СФ-4А по стандартной методике 8. Концентрации растворов гидразидов составляли около  $6 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Длины волн ( $\lambda_{an}$ ), при которых проводили измерения выбирали такими, чтобы разница в поглощении ионизированных и неионизированных форм исследуемых соединений была максимальной.

Для определения  $pK_a$  использовали растворы едкого натра, свободного от карбонатов 8. Концентрацию  $OH^-$  ионов определяли титрованием полученных растворов стандартным раствором соляной кислоты. Коэффициенты активности вычисляли по урав-

нению  $\lg f_{\pm} = \frac{0,505 \sqrt{\mu}}{1 + 1,6 \sqrt{\mu}}$ , где  $\mu = 0,5 \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$  ( $c$  - концентрация  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов в моль/л,  $z$  - заряд ионов). Концентрацию  $\text{H}^+$  ионов находили по формуле  $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$ , где  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .

Определение  $\text{pK}_{a1}$  проводили в буферных растворах глицина и соляной кислоты с постоянной ионной силой равной 0,01, поддерживаемой с помощью хлористого натрия. pH растворов измеряли pH-метром pH-340.

Для определения  $\text{pK}_{a2}$  готовили растворы серной кислоты различной концентрации, значения  $\text{H}_0$  которых находили экстраполяцией по мольной концентрации серной кислоты, используя данные 9.

Константы ионизации рассчитывали по уравнению 8  $\text{pK}_a = \text{pH} \pm \lg I \pm \lg f_{\pm}$ , где  $I$  - индикаторное отношение. При расчете  $\text{pK}_{a2}$  пользовались уравнением  $\text{pK}_{a2} = \text{H}_0 + \lg I$ . Погрешности констант ионизации посчитаны с доверительной вероятностью 0,95.

Ввиду того, что тангенсы угла линейных зависимостей логарифмов индикаторных отношений от pH или  $\text{H}_0$  не отклоняются или отклоняются от единицы незначительно (в пределах  $\pm 0,02$ – $0,08$  от единицы), поправки на константы ионизации не были сделаны.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тумкявичюс С.П., Вайнилавичюс П.Й., Реакц. способн. орг. соед., 1983, т. 20, вып. I(69), с. 84–93.
2. Manoussakis G., Haristos D., Youri C., Can. J. Chem., 1973, vol. 51, p. 811–814.
3. Титов Е.В., Корженевская Н.Г., Рыбаченко В.И., Укр. хим. ж., 1968, т. 34, с. 1253–1257.
4. Albert A., Nature, 1956, vol. 177, p. 525–526.
5. Шкурко О.П., Мамаев В.П., ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 1737–1739.

6. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. - Ростов-на-Дону, И-о Ростов. у-та, 1966. 470 с
7. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. - Л.: Химия, 1977. - 359 с.
8. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. - Л.: Химия, 1964. - 179 с.
9. Винник М.И., Успехи химии, 1966, т. 35, с. 1922-1951.

УДК: 541.127, 66.095.134

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОКСИЛЬНЫХ  
КИСЛОТ ТИТАНАЛКОГОЛЯТАМИ

IV. Влияние среды на переэтерификацию н-бутилхлор-  
ацетата втор-бутилортотитанатом.

А. Ури, А. Туулметс

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 12 декабря 1983 г.

Исследована кинетика переэтерификации н-бу-  
тилхлорацетата втор-бутилортотитанатом в II орга-  
нических растворителях и в некоторых их смесях.  
Определены параметры активации реакции в трех ра-  
створителях. Установлено, что трехпараметровое  
уравнение  $\lg k = \lg k_0 + s \pi^* + h \sigma_H + e E_s$  удовлет-  
ворительной точностью учитывает влияние раствори-  
телей на скорость обсуждаемой реакции.

В предыдущих статьях этой серии<sup>1--3</sup> были опубликованы  
результаты изучения влияния строения сложных эфиров и темпе-  
ратуры на скорость их переэтерификации втор-бутилортотитана-  
том  $Ti(OBu^s)_4$  в гептане. Для продолжения комплексного изу-  
чения кинетики реакции переэтерификации сложных эфиров титан-  
алкоголятами в настоящей работе определены константы скорос-  
ти переэтерификации н-бутилхлорацетата втор-бутилортотита-  
натом в сероуглероде, диэтиламинe, четыреххлористом углеро-  
де, диэтиловом эфире, тетрагидрофуране, бензоле, нитробен-  
золе, фторбензоле, 1,2-дихлорэтane, хлороформе, втор-бутило-

вом спирте (кинетика переэтерификации в гептане изучена ранее) и в некоторых смесях гептан-хлороформ и гептан-втор-бутиловый спирт. Для реакции в бензоле, четыреххлористом углероде и втор-бутиловом спирте определены параметры активации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Приготовление, очистка и определение концентрации втор-бутилоортотитаната описаны ранее<sup>1</sup>. Бутилхлорацетат фракционировался перед использованием и имел не менее, чем 99%-ную чистоту (ГЖХ). Очистка и осушка растворителей выполнены по стандартным процедурам<sup>4</sup>, для обеспечения по возможности более полной осушки<sup>5</sup> растворители хранились под гранулами молекулярного сита 4А.

Кинетические измерения. Методика проведения реакции. ГЖХ-го анализа проб и расчета констант скорости описаны ранее<sup>1</sup>. При анализе реакционной смеси методом ГЖХ применялась стеклянная колонка 0,3х300 см, которая содержала 7% фторсиликонового эластомера СКТФТ-100 на носителе Chromaton-N Super, внутренний стандарт -- тридекан.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами изучена кинетика переэтерификации н-бутилхлорацетата втор-бутилоортотитанатом в II растворителях и в некоторых смесях этих растворителей. Кинетические измерения выполнены в псевдо-мономолекулярных условиях при большом (не менее, чем 20-кратном) избытке ортотитаната. Константы скорости псевдо-первого порядка рассчитывались из зависимости  $\ln \psi - t$  ( $\psi$  -- соотношение высот пиков исходного эфира и стандарта,  $t$  -- время реакции) по методу наименьших квадратов. Поскольку константы скорости первого порядка  $k_I$  пропорциональны концентрации ортотитаната в широком интервале ее изменения<sup>1</sup>, то кинетические измерения проводились только при двух-трех концентрациях ортотитаната, и константы скорости второго порядка  $k_{II}$  рассчитывались из значений отношения:

$$k_{II} = k_I / c_{Ti} ,$$

где  $c_{Ti}$  — концентрация втор-бутилортотитаната в растворе. Эти константы приведены в таблицах I и 4.

В случае некоторых растворителей константы скорости определены при 3—4 температурах и на базе полученных данных определены параметры активации реакции. Значения этих параметров приведены в табл. 2.

Статистическая обработка данных выполнена на ЭВМ "Наири-3" с использованием программы для мультилинейного регрессионного анализа, описанной ранее<sup>2</sup>. В табл. 3 приведены значения констант растворителей, использованных при корреляционной обработке данных.

Как видно из данных, приведенных в табл. I, скорость обсуждаемого процесса малочувствительна к варьированию среды (константы скорости в гептане и хлороформе различаются на 16,5 раза). Относительно малая чувствительность к влиянию растворителя свойственна<sup>6</sup> и другим реакциям нуклеофильного замещения при карбонильном углероде. При этом отмечена<sup>6</sup> особенность, характерная для близкородственных реакций ацилирования и проявляющаяся в том, что, несмотря на однотипность трактующих для них механизмов, направление воздействия полярности среды (характеризованной функцией диэлектрической постоянной  $\epsilon$ ) на указанные реакции может быть противоположным по знаку.

Для количественного описания эффектов среды на скорость химических процессов предложено множество одно- и многопараметровых корреляционных уравнений<sup>21, 22</sup>. Поскольку сольватационные эффекты связаны с несколькими независимыми типами взаимодействия, любой однопараметровый подход не может быть универсален<sup>7</sup>. Однако в случае обсуждаемого процесса наблюдается хорошая линейность в координатах  $\lg k_{II} \div \frac{(\nu_o - \nu_g)}{\nu_o}$  (см. рис. I), где  $\nu_o$  — частота в ИК/спектрах максимума поглощения карбонильной группы этилхлорацетата в газовой фазе,  $\nu_g$  — соответствующая величина в данном растворителе. В литературе<sup>8</sup> приведены значения  $(\nu_o - \nu_g) / \nu_o$  для восьми растворителей, использованных в нашей работе. Как видно из рис. I, значимо отклоняется от этой зависимости тока для легко поляризуемого сероуглерода.

Таблица I

Константы скорости  $k_{II}$  переэтерификации н-бутилхлор-  
ацетата втор-бутилортотитанатом

| №<br>пп | Растворитель             | t, °C | $10^3(k_{II} \pm s)^+$  |
|---------|--------------------------|-------|-------------------------|
| 1.      | гептан                   | 25,0  | $(8,59 \pm 0,29)^{++}$  |
| 2.      | сероуглерод              | 25,0  | $3,70 \pm 0,22$         |
| 3.      | триэтиламин              | 25,0  | $3,66 \pm 0,36$         |
| 4.      | четыреххлористый углерод | 25,0  | $3,00 \pm 0,11$         |
| 5.      | диэтиловый эфир          | 25,0  | $2,27 \pm 0,06$         |
| 6.      | тетрагидрофуран          | 25,0  | $1,74 \pm 0,05$         |
| 7.      | бензол                   | 25,0  | $1,48 \pm 0,13$         |
| 8.      | нитробензол              | 25,0  | $1,30 \pm 0,03$         |
| 9.      | фторбензол               | 25,0  | $1,20 \pm 0,07$         |
| 10.     | 1,2-дихлорэтан           | 25,0  | $0,767 \pm 0,063$       |
| 11.     | хлороформ                | 25,0  | $0,522 \pm 0,019$       |
| 12.     | втор-бутиловый спирт     | 25,0  | $3,00 \pm 0,31$         |
| 13.     | гептан                   | 0,0   | $(2,32 \pm 0,12)^{++}$  |
| 14.     | гептан                   | 55,0  | $(30,85 \pm 1,31)^{++}$ |
| 15.     | четыреххлористый углерод | 0,0   | $0,569 \pm 0,020$       |
| 16.     | четыреххлористый углерод | 55,0  | $14,27 \pm 1,60$        |
| 17.     | бензол                   | 14,0  | $0,796 \pm 0,012$       |
| 18.     | бензол                   | 40,0  | $3,10 \pm 0,37$         |
| 19.     | бензол                   | 55,0  | $6,26 \pm 0,11$         |
| 20.     | втор-бутиловый спирт     | 0,0   | $0,723 \pm 0,061$       |
| 21.     | втор-бутиловый спирт     | 55,0  | $10,62 \pm 0,91$        |

<sup>+</sup> Среднее значение  $\pm$  стандартного отклонения,  $k_{II}$  в л.моль<sup>-1</sup>.сек<sup>-1</sup>.

<sup>++</sup> Данные взяты из нашей работы<sup>I</sup>.

Таблица 2

Параметры активации реакции переэтерификации н-бутил-хлорацетата втор-бутилортотитанатом в различных растворителях<sup>а</sup>

| Раствори-<br>тель                | lg A            | E,               | $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$<br>$\Delta H^\ddagger$ | $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$<br>$\Delta S^\ddagger$ | $\Delta S^\ddagger$<br>энтр.ед. | $\Delta G^\ddagger$ , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ |
|----------------------------------|-----------------|------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Гептан <sup>В</sup>              | 4,08 $\pm$ 0,07 | 8,39 $\pm$ 0,09  | 7,80                                                     | -41,87                                                   |                                 | 20,28                                                   |
| Четырех-<br>хлористый<br>углерод | 5,08 $\pm$ 0,13 | 10,40 $\pm$ 0,17 | 9,81                                                     | -37,22                                                   |                                 | 20,91                                                   |
| Бензол                           | 4,00 $\pm$ 0,22 | 9,33 $\pm$ 0,30  | 8,74                                                     | -42,21                                                   |                                 | 21,32                                                   |
| втор-бути-<br>ловый спирт        | 3,84 $\pm$ 0,18 | 8,71 $\pm$ 0,23  | 8,12                                                     | -42,98                                                   |                                 | 20,93                                                   |

<sup>а</sup> Значения lg A и E определены из уравнения Аррениуса методом наименьших квадратов (использованы lg k<sub>II</sub> отдельных измерений);  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  и  $\Delta G^\ddagger$  вычислены из значений lg A и E (при 25°C).

<sup>а</sup> Данные для реакции в гептане взяты из работы<sup>I</sup>.

Для ряда растворителей наблюдается линейность и в зависимости lg k<sub>II</sub> от G параметра Аллерханда и Шлайера<sup>9</sup> -- при включении в корреляционную обработку 8 растворителей, для которых определены значения G (см. табл. 3), получается следующее уравнение (после исключения на уровне значимости 0,97 значимо отклоняющихся точек для сероуглерода и диэтилового эфира):

$$\lg k_{II} = -(1,18 \pm 0,07) - (0,0201 \pm 0,007)G$$

$$s=0,036; s_0=0,088; R=0,996$$

Из многопараметровых подходов наиболее общим следует считать уравнение Коппеля-Пальма<sup>10</sup>, учитывающее влияние кал

### Постоянные растворителей, использованные при корреляционной обработке кинетических данных

| Растворитель               | У      | А      | Р    | А   | Е                 | А                 | В     | А     | Б    | В <sub>S</sub> | β    | μ <sup>*</sup> K | σ <sub>H</sub> <sup>e</sup> | (ΔV/V) <sub>0</sub> <sup>3</sup> | и<br>о |
|----------------------------|--------|--------|------|-----|-------------------|-------------------|-------|-------|------|----------------|------|------------------|-----------------------------|----------------------------------|--------|
| I. Гептан                  | 0,1906 | 0,3164 | 0    | 0   | 0                 | 0                 | 0     | 0     | 0    | -0,08I         | 7,42 | 5,4              | 44                          |                                  |        |
| 2. Сероуглерод             | 0,2612 | 0,4520 | 0    | 15  | 0,10              | 0,38              | 0,514 | 10,0  | 8,2  | 74             |      |                  |                             |                                  |        |
| 3. Триэтиламин             | 0,2432 | 0,3250 | 0    | 650 | 0,08              | 0,19              | 0,140 | 7,45* | -    | 62             |      |                  |                             |                                  |        |
| 4. Четреххлористый углерод | 0,2261 | 0,3615 | 0    | 0   | 0,09              | 0,34              | 0,294 | 8,58  | 7,4  | 69             |      |                  |                             |                                  |        |
| 5. Диэтиловый эфир         | 0,3449 | 0,2932 | 0    | 280 | 0,12              | 0,34              | 0,273 | 7,50* | 7,2  | 64             |      |                  |                             |                                  |        |
| 6. Тетрагидрофуран         | 0,4049 | 0,3292 | 0    | 287 | 0,17              | 0,67              | 0,576 | 9,30* | -    | -              |      |                  |                             |                                  |        |
| 7. Бензол                  | 0,2306 | 0,3852 | 2,1  | 48  | 0,15              | 0,59              | 0,588 | 9,15  | 8,3  | 80             |      |                  |                             |                                  |        |
| 8. Нитробензол             | 0,4788 | 0,4147 | 0    | 67  | 0,29              | 0,86              | 1,010 | 10,4  | -    | -              |      |                  |                             |                                  |        |
| 9. Фторбензол              | 0,3733 | 0,3647 | 0    | 38  | 0,20 <sup>B</sup> | 0,65 <sup>B</sup> | 0,622 | 9,00  | -    | -              |      |                  |                             |                                  |        |
| 10. 1,2-Дихлорэтан         | 0,4309 | 0,3524 | 3,0  | 40  | 0,30              | 0,82              | 0,807 | 9,91  | 9,6  | 95             |      |                  |                             |                                  |        |
| II. Хлороформ              | 0,3557 | 0,3357 | 3,28 | 14  | 0,42              | 0,73              | 0,760 | 9,24  | 10,3 | 106            |      |                  |                             |                                  |        |
| 12. втор-бутиловый спирт   | 0,4540 | 0,3229 | 7,4  | 240 | 0,59 <sup>Г</sup> | 0,44 <sup>Г</sup> | 0,505 | 10,8  | 7,0  | -              |      |                  |                             |                                  |        |

а -- Ссылка 18: 6 -- ссылка II: в -- Значения  $A_{\alpha}$  и  $B_{\alpha}$  для хлорбензола II:

Значения  $A_S$  и  $B_S$  для изопропилового спирта; д — ссылка 12;

г -- значения  $A_S$  и  $B_S$  для изопропилового спирта ; д -- ссылка 12, 16 ;  
е -- Параметры растворимости Гилдебранда, в большинстве взяты из работы 17 ; ж -- ссылка 16 ;

а -- Ссылка 8 (для 1,2-дихлорэтана приведено значение  $10^3 \cdot \Delta \chi$  метилхлорида);

и -- ссылка 9.

неспецифической, так и специфической сольватации:

$$\lg k = \lg k_0 + yY + pP + eE + bB$$

где  $k$  и  $k_0$  -- значения констант скорости в данном растворителе и в газовой фазе;  $Y = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  и  $P = (\pi^2 - 1)/(\pi^2 + 2)$  -- функции полярности и поляризуемости;  $B$  и  $E$  -- параметры общей основности и общей кислотности растворителей. Коэффициенты  $y$ ,  $p$ ,  $e$  и  $b$  характеризуют чувствительность величины  $\lg k$  к изменению каждого из перечисленных выше параметров среды. Для описания эффектов растворителя в реакциях ацильного переноса это уравнение использовалось редко. Обычно при этом получены неудовлетворительные результаты. Так, например, для реакции анилина с бензоилхлоридом в 12 апротонных растворителях получено<sup>10</sup> следующее корреляционное уравнение:

$$\lg k_{II} = -(3,27 \pm 0,49) + (3,70 \pm 1,58)Y + (0,174 \pm 0,086)E + (0,0164 \pm 0,0046)B \quad \text{в\%} = 16,3; R = 0,903$$

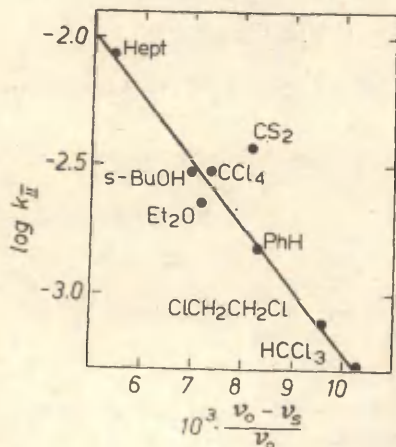


Рис. I. Зависимость  $\lg k_{II}$  от  $(v_0 - v_s)/v_0$  (см. в тексте) для переетерификации бутилхлор-ацетата втор-бутилорто-титанатом при 25°C.

Таблица 4

Константы скорости  $k_{II}$  переэтерификации н-бутилхлор-  
ацетата втор-бутилортотитанатом в смесях хлороформ --  
-- гептан и втор-бутиловый спирт -- гептан при 25°C

| Среда <sup>+</sup> | $10^3(k_{II} \pm s)^{++}$ | Среда <sup>+</sup> | $10^3(k_{II} \pm s)^{++}$ |
|--------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|
| 0,090I (I)         | 6,06±0,38                 | 0,0666 (2)         | 7,39±0,30                 |
| 0,288 (I)          | 3,14±0,09                 | 0,199 (2)          | 6,14±0,20                 |
| 0,313 (I)          | 3,13±0,13                 | 0,510 (2)          | 4,96±0,34                 |
| 0,633 (I)          | 1,39±0,06                 |                    |                           |

<sup>+</sup> Мольная доля: (I) -- хлороформа, (2) -- втор-бутилового спирта в бинарных смесях с гептаном.

<sup>++</sup> Среднее значение  $\pm$  стандартное отклонение;  
 $k_{II}$  в л.моль<sup>-1</sup>.сек<sup>-1</sup>.

Как видно, уравнение имеет плохие статистические показатели.

В случае обсуждаемой реакции, переэтерификации н-бутилхлорацетата втор-бутилортотитанатом при 25°C, в ходе статистической обработки данных по уравнению Коппеля-Пальма (I), значимым оказалось только влияние полярности растворителя:

$$\lg k_{II} = -(2,05 \pm 0,40) - (1,96 \pm 0,86)Y$$

$$s = 0,28; s_0 = 0,89; R = 0,456$$

Очень низкое значение коэффициента корреляции и большое значение стандартного отклонения показывают, что полученное уравнение (уравнение Кирквуда) не описывает экспериментальные данные в данном случае, а добавление параметров Р, Е и В существенно не улучшает корреляцию.

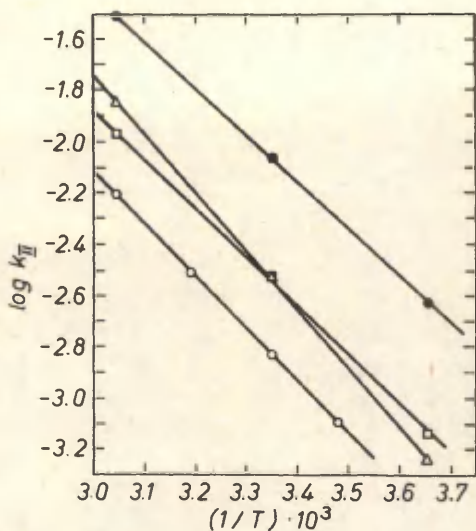


Рис. 2. Зависимость  $\lg k_{II}$  от  $1/T$  для переэтерификации бутилхлорацетата втор-бутилортотитанатом в гептане ●, четыреххлористом углероде Δ, бензоле ○ и втор-бутиловом спирте □.

Обработка данных по предложенному недавно Свэном с сотр. II двухпараметровому уравнению

$$\lg k = \lg k_0 + aA_S + bB_S,$$

где  $A_S$  и  $B_S$  -- параметры, характеризующие способность растворителя сольватировать анионы и катионы, соответственно, также дала неудовлетворительный результат. В ходе обработки член  $aA_S$  оказался статистически незначимым, а также была исключена значимо отклоняющаяся

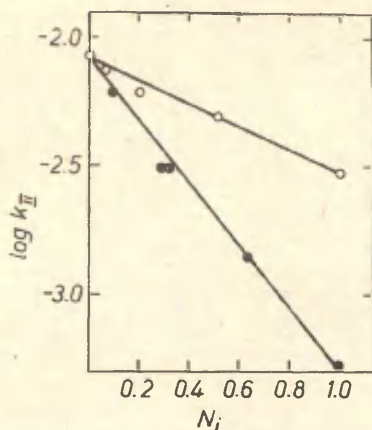


Рис. 3. Зависимость  $\lg k_{II}$  от мольных долей  $N_i$  хлороформа ● и втор-бутилового спирта ○ в бинарных смесях с гептаном для реакции бутилхлорацетата втор-бутилортотитаном при 25°C.

точка для хлороформа (на уровне значимости 0,99).  
Полученное уравнение имеет плохие статистические показатели:

$$\lg k_{II} = -(2,16 \pm 0,13) - (1,03 \pm 0,13)N_S$$

$$s = 0,112; \quad s_0 = 0,40; \quad R = 0,91$$

Камлет и Тафт предложили<sup>12</sup> многопараметровое корреляционное уравнение для описания влияния растворителя на физико-химические свойства и реакционную способность органических соединений:

$$\overline{XYZ} = \overline{XYZ}_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta \quad (1)$$

В этом уравнении  $\pi^*$  — мера полярности/поляризуемости растворителя, которая характеризует способность растворителя стабилизировать заряд или диполь на основе его диэлектрических свойств;  $\delta$  — член "коррекции поляризуемости" ( $\delta = 0,0$  для нехлорированных алифатических,  $\delta = 0,5$  для полихлориро-

ванных алифатических и  $\sigma = 1,0$  для ароматических растворителей),  $\alpha$  и  $\beta$  — параметры кислотности и основности растворителей, соответственно. В таком варианте применимость этого уравнения пока ограничена, поскольку приведенные значения  $\sigma$  не являются универсальными<sup>13</sup>, а значения  $\alpha$  и  $\beta$  для некоторых апротонных растворителей, использованных в этой работе, отсутствуют в литературе или известны с большой статистической неопределенностью (например, для хлороформа приводятся значения  $\alpha = 0,14$  и  $\alpha = 0,22$ ).

Недавно Камлет с соотр. предложил<sup>16</sup> модификацию уравнения (1) для описания влияния растворителей на свободную энергию растворения:

$$\Delta G_S^0 = (\Delta G_S^0)_0 + s\pi^* + h\sigma_H, \quad (2)$$

где  $\sigma_H$  — параметр растворимости Гильдебранда<sup>+</sup>.

При применении параметров из соотношения (2) для описания наших кинетических данных было получено следующее корреляционное уравнение (после исключения на уровне значимости 0,99 значимо отклоняющиеся точки для нитробензола):

$$\lg k = -(3,61 \pm 0,36) - (1,72 \pm 0,16)\pi^* + (1,91 \pm 0,38)\sigma_H \\ s = 0,088; \quad s_0 = 0,27; \quad R = 0,964$$

Авторы уравнения (2) не исключают необходимость добавлять в уравнение (2) еще членов кислотности и основности, если на описываемый процесс влияет образование водородной связи между растворенным веществом и растворителем<sup>16</sup>. Как было отмечено выше, мы не можем использовать параметры  $\alpha$  и  $\beta$  Камлета-Тафта при построении такого уравнения, вследствие этого мы провели обработку данных с применением параметров общей кислотности (электрофильности) и основности (нуклеофильности) Коппеля-Пальма (Е и В соответственно). В ходе

<sup>+</sup> Мерой влияния растворителей на скорость химических реакций параметр  $\sigma_H$  был впервые предложен Гербрандсоном и Нейфельдом<sup>17</sup>.

обработки член основности оказался статистически незначимым<sup>2</sup> и было получено (после исключения на уровне значимости 0,99 значимо отклоняющейся точки для нитробензола) уравнение (3):

$$\lg k_{II} = -(4,14 \pm 0,25) - (1,79 \pm 0,09)\pi^* + (0,26 \pm 0,03)\sigma_H - (0,039 \pm 0,009)E \quad (3)$$

$$s = 0,050; \quad s_0 = 0,129; \quad R = 0,988$$

Учитывая, что значения  $\sigma_H$  для некоторых растворителей, приведенных в различных литературных источниках существенно различаются<sup>16</sup>, можно считать адекватность описания кинетических данных уравнением (3) вполне удовлетворительной. Отклонение точки для нитробензола от гиперповерхности описываемой уравнением (3) ( $\lg k_{\text{эксп.}} - \lg k_{\text{выч.}} = -0,36$ ) может быть обусловлено именно неточностью значения  $\sigma_H$  для нитробензола. Например, применение в уравнении (3) значения  $\sigma_H$  из работы Дэка<sup>19</sup> ( $\sigma_H = 12,6$ ; пересчитано из значения<sup>19</sup>  $\sigma_H^2 = 159$ ) приводит к отклонению точки для нитробензола в другую сторону от гиперповерхности ( $\lg k_{\text{эксп.}} - \lg k_{\text{выч.}} = +0,21$ ).

При включении в обработку данных для разных температур (21 значение  $\lg k_{II}$  из табл. I) и при применении аддитивной модели (перекрестные члены, представляемые в виде произведений констант растворителей с величинами  $1000/T$  в исходную модель не включались), которая допускает изозентальпийность по всем параметрам растворителей:

$$\lg k = \lg k_0 + s\pi^* + h\sigma_H + eE + bB + t \cdot 1000/T$$

было получено следующее корреляционное уравнение (после исключения на уровне значимости 0,99 точек для нитробензола и четыреххлористого углерода при 0°C):

$$\lg k_{II} = (2,49 \pm 0,32) - (1,71 \pm 0,07)\pi^* + (0,243 \pm 0,025)\sigma_H - (0,039 \pm 0,008)E - (1,94 \pm 0,07) \cdot 1000/T$$

$$s = 0,050; \quad s_0 = 0,108; \quad R = 0,994$$

Хотя полученное уравнение имеет хорошие статистические показатели, в действительности изозентальпийность по всем па-

параметрам вряд ли имеет место. Как видно из значений параметров активации, приведенных в табл. 2 (см. также рис. 2), обсуждаемая реакция не протекает с одинаковыми энергиями активации в тех четырех растворителях, где параметры активации были определены.

В табл. 4 приведены значения  $\lg k_{II}$  в некоторых бинарных смесях гептан-хлороформ и гептан-втор-бутиловый спирт. Рис. 3 иллюстрирует соблюдение для обсуждаемой реакции приблизительной линейности в координатах  $\lg k_{II} \div N_1$  ( $N_1$  — мольная доля добавленного растворителя в смесях с гептаном). По данным работы Коппеля и Пальма<sup>23</sup> указанная линейность свидетельствует об отсутствии смещения сольватационных равновесий по мере изменения состава бинарной смеси.

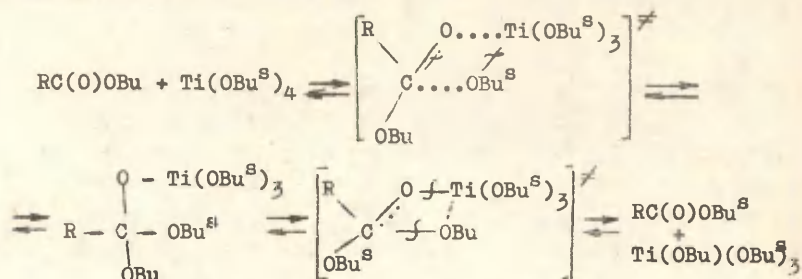
В случае обсуждаемого процесса такой результат несколько неожидан, поскольку из данных по ИК-спектрам известно, что сложные эфиры (этилацетат, этилтрихлорацетат, этилтрифторацетат) образуют водородные связи как с хлороформом, так и с втор-бутиловым спиртом. В литературе приведено<sup>24</sup> значение константы ассоциации  $K$  этилацетата с хлороформом в растворе циклогексана

$$K_{28^\circ\text{C}} = \frac{[\text{EtOAc} \dots \text{HCCl}_3]}{[\text{EtOAc}] \cdot [\text{HCCl}_3]} = 0,674 \pm 0,025$$

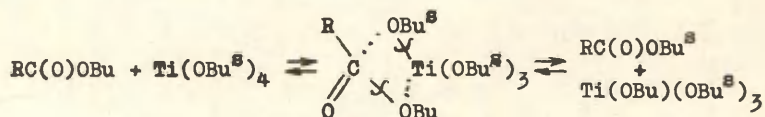
Такому значению  $K$  соответствует в чистом хлороформе (допуская, что значение  $K$  мало чувствительно к замене циклогексана на хлороформ) следующее соотношение концентрации свободного и ассоциированного этилацетата  $[\text{EtOAc}] / [\text{EtOAc} \dots \text{HCCl}_3] = 1/(12,5 \cdot 0,67) = 0,119$ . Учитывая меньшую основность бутилхлорацетата по сравнению с этилацетатом, доля свободного бутилхлорацетата в хлороформе должна быть несколько больше. А это значит, что в бинарной смеси гептан-хлороформ по мере изменения состава раствора происходит смещение сольватационного равновесия.

В предыдущей статье этой серии<sup>3</sup> был обсужден механизм реакции переэтерификации титаналкоголятами. Из двух альтерна-

тивных схем реакции первая включает координацию карбонильного кислорода с титаном алкоголята и образование тетраэдрического промежуточного продукта<sup>+</sup>:



С другой стороны, для реакции переэтерификации можно предположить синхронный механизм, в случае которого тетраэдрического интермедиата не образуется<sup>+</sup>:



Хотя первый путь реакции требует непосредственного участия карбонильного кислорода при образовании переходного состояния, направление влияния сольватации карбонильного кислорода (например, хлороформом) на скорость переэтерификации нелегко предвидеть. Эта сольватация уменьшает, с одной стороны, плотность электронов на карбонильном углероде, повышая таким образом электрофильность сложного эфира. С другой стороны, она противодействует образованию связи титан -- карбонильный кислород, что приводит к уменьшению

<sup>+</sup> На этих схемах в переходных состояниях пунктирами обозначены образующиеся, а перечеркнутыми линиями -- разрывающиеся связи (при движении от реагентов к продуктам).

### скорости реакции.

В случае же протекания реакции по второй схеме существенного влияния на скорость переэтерификации может оказать лишь первое из этих явлений — увеличение дефицита электронов на карбонильном углероде.

Из сравнения значений  $\chi_{II}$  (табл. I) видно, что электрофильная сольватация не оказывает сильного влияния на скорость реакции. Отрицательный знак перед членом  $\sigma_E$  в уравнении (3) показывает, что это влияние имеет, по-видимому, замедляющий характер<sup>+</sup>.

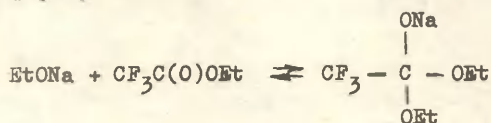
Хотя за последние годы резко возрос интерес к изучению реакций нуклеофильного замещения сложных эфиров в апротонных растворителях, механизмы этих реакций твердо не установлены. Из ограниченного числа кинетических данных, которые можно найти в литературе, большинство посвящено изучению реакции аминоллиза<sup>25-28</sup>. Опубликованы еще некоторые данные о реакции ацетатаниона (ацетат калия + I8-краун-6) со сложными эфирами в некоторых неполярных и диполярных апротонных растворителях<sup>28-31</sup>. Имеющиеся данные показывают, что замена водных растворителей на апротонные приводит к существенному изменению как скоростей, так и механизмов реакций нуклеофильного замещения сложных эфиров.

Изученная нами реакция переэтерификации титан-алкоголятами существенно отличается от названных реакций. Нуклеофильный реагент этой реакции — алкоголят титана — электро нейтрален, в отличие от заряженного ацетатного аниона. Огромное различие между энтропиями активаций для реакции ацетатаниона с 2,4-динитрофенилацетатом<sup>29</sup> в ацетонитриле ( $\Delta S^\ddagger = +9,32$  энтр. ед.) и бензоле ( $\Delta S^\ddagger = +19,4$  энтр. ед.), с одной стороны, и для реакции переэтерификации бутилхлорацетата с втор-бутилортотитанатом в бензоле ( $\Delta S^\ddagger = -42,2$  энтр. ед.), с другой стороны, может свидетельствовать о различии механизмов этих процессов.

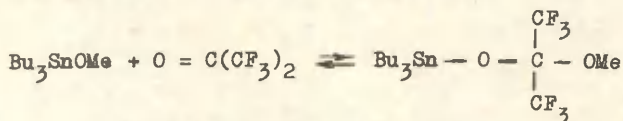
<sup>+</sup> Поскольку остальные параметры в уравнении (3) имеют комплексную природу /например<sup>10</sup>,  $\sigma_H = (0,68 \pm 1,04) + (5,92 \pm 2,25)i + (21,91 \pm 4,40)p + (0,507 \pm 0,052)e$ ;  $R = 0,946$ ;  $s\% = 5,3/$ , то этого твердо утверждать нельзя.

Титаналкоголят существенно отличается и от первичных и вторичных аминов, нуклеофильных реагентов в случае реакции аминоллиза, так как он не содержит подвижного водорода, связанного с нуклеофильным центром. А именно перенос протона в существенной мере определяет энергетику реакции аминоллиза сложных эфиров<sup>25, 32</sup>.

Давно установлено свойство карбонильных и карбоксильных соединений образовывать тетраэдрические продукты присоединения нуклеофильными реагентами. Это относится и к алкоголятам. Например, в случае алкоголятов щелочных металлов в дибутиловом эфире равновесие



сильно сдвинуто вправо<sup>33</sup>. Также установлено, что алкоголяты олова (полярность связи олово — кислород мало отличается от полярности соответствующей связи в титаналкоголяте) охотно присоединяются к альдегидам и кетонам<sup>34</sup>:



При этом, по всей вероятности, одновременно с нуклеофильной атакой кислорода алкоголята на карбонильный углерод происходит электрофильная атака олова на карбонильный кислород. Такая схема реакции напоминает механизм реакции присоединения магний-<sup>35</sup> и алюминийорганических<sup>36</sup> соединений к кетонам.

В таком аспекте первая схема переэтерификации сложных эфиров титаналкоголятами (I) вполне правдоподобна: в связи с симметричностью обсуждаемой реакции, образование, в результате присоединения нуклеофила, нестабильного тетраэдрического интермедиата с необходимостью приводит с некоторой скоростью к продуктам реакции. Со схемой (I) согласуется и замедляющее влияние электрофильной сольватации карбонильного кислорода на

скорость реакции, поскольку такая сольватация противодействует образованию связи титан -- карбонильный кислород<sup>+</sup>. Хотя в свете постулата Хэммонда<sup>37</sup>, требующего подобия строения переходного состояния со строением малостабильного тетраэдрического интермедиата, такому механизму противоречит малое различие в энергиях резонансной стабилизации исходного и переходного состояний, найденное нами<sup>3</sup> для переэтерификации бутилбензоата ( $E^{\ddagger} = 3,0$  ккал/моль) по сравнению с энергией резонанса между фенильной и карбонильной групп (7--11 ккал/моль<sup>38</sup>), малое значение энергии резонансной стабилизации находится в хорошем согласии с найденной для некоторых реакций нуклеофильного замещения сложных эфиров малой степенью преобразования двойной карбонильной связи в переходном состоянии<sup>39</sup>. Надо отметить, что такие несоответствия с постулатом Хэммонда довольно типичны<sup>39</sup> для синхронных механизмов с одновременным изменением порядков нескольких связей.

Полученные нами данные (значения  $\rho^*$  и  $\sigma$  в случае варьирования ацильной части эфира в гептане<sup>3</sup>, параметры активации, влияние среды) не противоречат также протеканию реакции переэтерификации по схеме (П). Аналогичная схема принимается некоторыми авторами<sup>26</sup> для аминолиза сложных эфиров (хотя другими она отвергается<sup>25</sup>). Не исключено, что в случае реакции переэтерификации сложных эфиров схемы (I) и (П) реализуются параллельно, а их удельный вес зависит от природы реагентов и условий реакции (среда, температура)<sup>40</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ури, А. Туулметс. Реакц. способн. орг. соед., **18**, 177(1981).
2. А. Ури, А. Туулметс, В. Пальм. Реакц. способн. орг. соед., **20**, 117(1983).

+ Малость этого влияния можно объяснить тем, что даже в случае существенного уменьшения реакционной способности сложных эфиров (например, на несколько порядков) в результате их электрофильной сольватации, определяемая скорость реакции не падает больше, чем уменьшается доля свободного эфира в растворе. А как было показано выше, относительная концентрация свободного эфира в использованных в этой работе растворителях существенная.

3. А. Ури. Реакц. способн. орг. соед., 20, 434 (1983).
4. J.A. Riddick and W.B. Bunger, "Organic Solvents", 3rd ed., ed., Wiley-Interscience, New York, 1970.
5. D.E. Burfield, G.-H. Gen, and R.H. Smithers, J. Appl. Chem. Biotechnol., 28, 23(1978).
6. В.А. Савелова, Л.М. Литвиненко. Реакц. способн. орг. соед., 5, 838(1968).
7. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций, изд. 2-е. Л., Химия, 1977, стр. 89.
8. R.E. Kagariess, K.B. Whetsel, Spectrochim. Acta, 18, 341(1962).
9. A. Allerhand and P. von Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 85, 371(1963).
10. I.A. Koppel and V.A. Palm, Ch . 5 in: "Advances in Linear Free Energy Relationships", eds. N.B. Chapman and J. Shorter, Plenum Press, London, 1972.
11. G.G. Swain, M.S. Swain, A.L. Powell, and S. Alunui, J. Am. Chem. Soc., 105, 502(1983).
12. M.J. Kamlet, J.-L.M. Abboud, and R.W. Taft, Progr. Phys. Org.Chem., 13, 485(1980).
13. R.M. Taft, J.-L.M. Abboud, and M.J. Kamlet, J. Am. Chem. Soc., 103, 1080(1981).
14. R.W. Taft and M.J. Kamlet, J. Am. Chem. Soc., 98, 2886(1976).
15. O.W. Kolling, Analyt. Chem., 51, 1324(1979).
16. M.J. Kamlet, P.W. Carr, R.W. Taft, and M.H. Abraham, J. Am. Chem. Soc., 103, 6062(1981).
17. H.F. Heffbrandson, F.R. Neufeld, J.Org.Chem., 31, 1140(1966).
18. Ссылка 7, стр. 332.
19. M.R.J. Dack, Ch . 11 in: "Solutions and Solubilities", ed. M.J.R. Dack, Wiley-Interscience, New York, 1976, p.117.
20. Ссылка 7, стр. II4.
21. С.Г. Эңгелис, Р.П. Тигер. "Кинетика реакций в жидкой фазе". М., Химия, 1973, стр. 322.
22. C. Reichardt, "Solvent Effects in Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
23. И.А. Коппель, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соед., 6, 504(1969).
24. G.R. Wiley and S.I. Miller, J.Am.Chem.Soc., 94, 3287(1972).

25. F.M. Menger and J.H. Smith, J. Am. Chem. Soc., 94, 3824(1972).
26. Н.М. Олейник, Л.М. Литвиненко, Д.С. Садовский, Ж.П. Пискунова, А.Ф. Попов. ЖОрХ, 16, 1469 (1980).
27. M.I. El Seoud, R.C. Vieira, and O.A. El Seoud, J. Org. Chem., 47, 5137(1982).
28. D.F. DeTar, J. Am. Chem. Soc., 105, 2734(1983).
29. I.M. Kovach, J. Org. Chem., 47, 2235(1982).
30. J. Hajdu, G.M. Smith, J. Am. Chem. Soc., 102, 3960(1980).
31. J. Hajdu, G.M. Smith, J. Am. Chem. Soc., 103, 6192(1981).
32. К.Я. Бурштейн, Д.И. Хургин. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1687(1974).
33. M.L. Bender, J. Am. Chem. Soc., 75, 5986(1953).
34. A.G. Davies and W.B. Symes, J. Chem. Soc.(C), 1009(1967).
35. B.C. Ashby and J. Pure, Appl. Chem., 52, 545(1980).
36. С. Пасынкевич. Усп. хим., 41, 1208(1972).
37. G.S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 77, 334(1955).
38. J. Fastrez, J. Am. Chem. Soc., 99, 7004(1977).
39. С.В. Богатков. Диссертация. Москва, (1976), стр. 45.
40. Л.М. Литвиненко, Н.М. Олейник. "Органические катализаторы и гомогенный катализ", изд. "Наукова Думка", Киев, 1981.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

|                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| В.Ф. Ф а й н, Л.Я. К л и о т, Ю.В. И в а н о в,<br>Б.Е. З а й ц е в. Количественная характеристика влияния растворителей на положение длинноволновых полос поглощения некоторых производных антрахинона.                                               | 459 |
| У.Х. М ё л ь д е р, И.А. К о п п е л ь. Фотоэлектронные спектры молекул. 5. Галоидсодержащие соединения. ....                                                                                                                                          | 474 |
| И.А. К о п п е л ь, Л.А. М о р е ц к а я, В.И. Л а н т в о е в, Ю.Б. К о п п е л ь, В.О. П и х л. Диссоциация 2-, 3- и 4-замещенных адамантан-1-карбоксильных кислот в диметилсульфоксиде. ....                                                        | 498 |
| И.А. К о п п е л ь, Ю.Б. К о п п е л ь. Е <sub>т</sub> -параметры бинарных смесей спиртов с ДМСО и ацетонитрилом. Синергетический эффект среды большой интенсивности.                                                                                  | 513 |
| И.А. К о п п е л ь, Ю.Б. К о п п е л ь. Е <sub>т</sub> -параметры некоторых бинарных смесей гидроксилсодержащих и апротонных растворителей. ....                                                                                                       | 536 |
| Н.Н. А л е х и н а, А.Я. К а м и н с к и й, С.С. Г и т и с, А.В. И в а н о в, Ю.М. К у з н е ц о в. Исследование кинетики б-комплексов нитросоединений с ацетоном. УШ. Относительная стабильность комплексов Яновского полинитродифенилсульфидов. .... | 550 |
| С.П. Т у м к я в и ч ю с, П.И. В а й н и л а в и ч ю с. УФ-спектры и кислотно-основные свойства гидразидов 5-замещенных 2-пиримидинкарбоновых кислот. ....                                                                                             | 557 |
| А. У р и, А. Т у у л м е т с. Переэтерификация сложных эфиров карбоксильных кислот титаналкоголятами. IV. Влияние среды на переэтерификацию н-бутилхлор-ацетата втор-бутилортотитанатом. ....                                                          | 567 |

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа в занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной.
3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
5. Сборник издается на двух языках - русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
6. В английском варианте статьи:
  - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10,5 вместо 10.5);
  - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
  - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).
7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".

8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts.sposobn.organ.soedin", после 1975 года - "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XX. Вып. 4(72). Декабрь 1983.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400. г.Тарту, ул.Дликобли, 18.

Ответственный редактор В. Пальм.

Подписано к печати 11.01.1984.

МВ ОI305.

Формат 60x84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 7,67.

Учетно-издательских листов 6,03. Печатных листов 8,25.

Тираж 400.

Заказ № 44.

Цена 90 коп.

Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.

90 коп.