



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ. XXI  
ВЫП. I (73)  
Март 1984

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ. XXI  
ВЫП. I (73)  
Март 1984

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В. Пальм (отв. редактор)

А. Тальвик

И. Коппель

Arch.  
Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

8353

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том. XXI. Вып. I(73). Март 1984.

На русском языке.

Тартуский государственный университет,  
ЗССР, 202400, г.Тарту, ул.Вийшкооли, 18.

Подписано к печати 13.04.1984.

ИВ 01077.

Формат 60x84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 7,67.

Учетно-издательских листов 7,05. Печатных листов 8,25.

Тираж 400.

Заказ № 392.

Цена I руб. 10 коп.

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

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ. ПЕРСПЕКТИВЫ\*

О. Экснер

Институт органической и биохимии, Чехословацкая  
Академия Наук, 166 IO Прага, ЧССР

Поступило 3 марта 1983 г.

В настоящем сообщении на ряде специально избранных примерах представлены и обсуждены некоторые фундаментальные проблемы корреляционного анализа.

По крайней мере, в некоторых случаях настоящий анализ должен выявить, какие подходы являются перспективными и какие проблемы следует до сих пор считать неразрешенными. Особое внимание уделено некоторым типичным ошибкам и менее известным подходам.

Первая проблема, требующая должного рассмотрения, касается пределов применимости корреляционного анализа. В широком смысле под этим термином подразумевают систематическое математическое сопоставление экспериментальных данных с целью выявления закономерностей и их возможного физического смысла.

Рис. I является примером применения этого подхода, когда два набора экспериментальных данных сравниваются друг с другом. Полученная из этого информация не ограничивается лишь фактом соблюдения линейной зависимости. Кроме того, важ-

---

\* Представлено на 2-ой "EUSCHEM"-а конференции по применению корреляционного анализа в органической химии, проведенной при университете Халла (Англия) в июле 1982 г.



Рис. 1. Зависимость  $\log k$  для паразамещенных производных от соответствующих величин для мета-производных в случае различных реакционных серий<sup>I</sup>; (+) -- COX-заместители, (•) -- NO<sub>2</sub>, CN, SO<sub>2</sub>X, CF<sub>3</sub> -заместители.

ны как ее наклон, так и отклонения некоторых точек. Последнее связано с пределами применимости данной закономерности.

Чаще рассматриваются зависимости некоторой экспериментальной величины от какого-то параметра (например, параметра реакционной способности или растворителя), хотя даже по-

следние по сути дела представляют собой экспериментальные характеристики, которые определены либо прямо из эксперимента, либо получены в результате статистического усреднения экспериментальных данных. Исходное ограничение с линейными зависимостями (линейность свободных энергий) является, очевидно, слишком узким, поскольку оно возвышает линейность в ранг закона природы. Корреляция на рис. 2 не является менее информативной по причине, что она не является линейной: отчетливо бросается в глаза различное поведение основных классов растворителей и некоторые специфические отклонения также очевидны.

Более сложные корреляции не могут быть представлены в виде таких простых графиков. Так, зависимость, изображенная на рис. 3, является результатом сопоставления друг с другом новых экспериментальных данных без привлечения каких-нибудь ранее известных параметров. Еще более усложненная ситуация не может быть изображена при помощи двух координат, и постепенно мы переходим из сферы действия классического корреляционного анализа в область методов хемометрии. В настоящем случае проведение различия между этими двумя подходами не является существенным. Гораздо важнее вполне отчетливо различить корреляции без использования и с использованием определенных параметров. Первый *de novo* подход далеко не всегда является очень усложненным (рис. 3 или ссылка<sup>5</sup>). С другой стороны, другому подходу иногда характерно включение многих параметров (в частности, при поиске наиболее подходящих шкал) и поэтому необходимо пользоваться ЭВМ. В данном случае параметрам обычно приписывается определенный физический смысл, который визуализируется выбором или построением отдельных модельных систем ( $\sigma_I$ -константы, характеризующие интенсивность индукционного эффекта, определены используя бицикло/2, 2,2/октан-1-карбоксильные кислоты).

Необходимо заметить, что большинство этих параметров были когда-то определены, используя корреляции *de novo*, базируясь на больший или меньший набор экспериментальных данных ( $\sigma_I$  для серий алифатических и полициклических кислот,  $\sigma_p$  в сериях паразамещенных производных бензола). Используют-

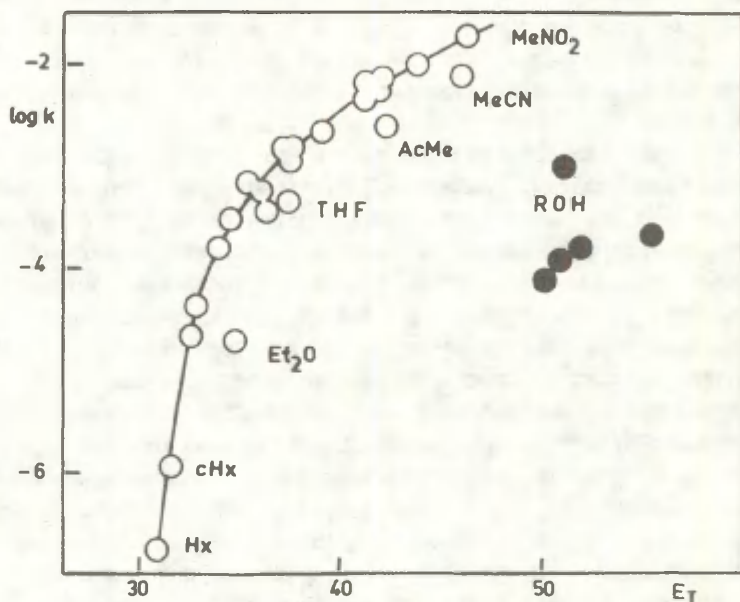


Рис. 2. Зависимость  $\log k$  реакции Меншуткина между трипропиламино<sup>2</sup> и иодистым метилом<sup>3</sup> от  $E_T$ -параметров<sup>3</sup> растворителей.

(○) -- апротонные растворители, (●) -- протонные растворители.

ся также и некоторые параметры, которые определены только на основе теоретических предпосылок так, что их применимость как таковых не является простым отражением сходства аналогич-

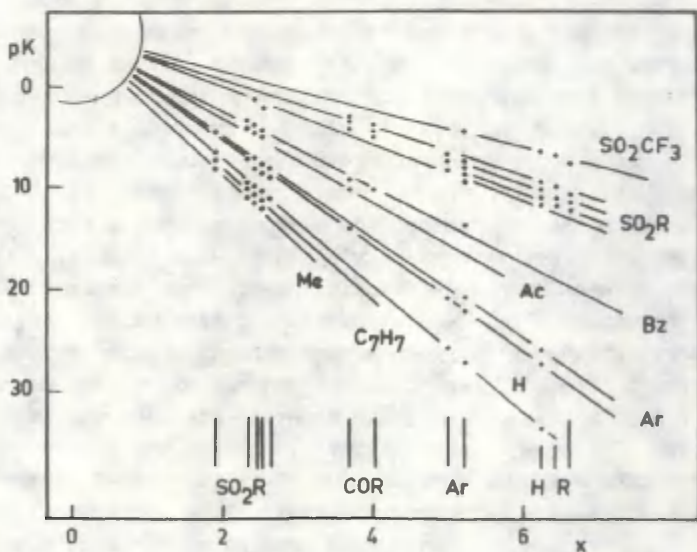


Рис. 3. Корреляция величин  $pK$  N-H кислот  $R^1NHR^2$  (данные из<sup>4</sup>); кислоты с общим заместителем  $R^1$  изображены на этой же ординате. Каждая прямая соответствует общему заместителю  $R^2$ .

ных процессов ( $\Delta n$  как параметр растворителя<sup>8</sup>, или даже  $\bar{\sigma}_R$  константа, определенная<sup>9</sup> из интенсивностей ИК-спектральных полос).

Среди менее распространенных типов параметров есть не-



которые физико-химические характеристики, которые не связаны с конкретным модельным соединением и определяются самим субстратом: иногда к ним относятся как к неэмпирическим параметрам. В качестве примера можно сослаться на различие между относительной диэлектрической проницаемостью данного растворителя, который определяется лишь последним как таковым и его  $\epsilon_T$ -параметром, с другой стороны, который определяется<sup>3</sup> на базе модельного растворенного вещества. Некоторые параметры либо известны с такой точностью, что их экспериментальное определение не представляется целесообразным (например, молекулярный вес), либо они выражены в молекулярном масштабе и определяются лучше с помощью моделей, чем из эксперимента (расстояние  $r$ , определяющее эффект поля)<sup>10</sup>. По мнению настоящего автора, параметры указанного типа не следует исключать из области корреляционного анализа. В качестве примера на рис. 4 показана зависимость удельного объема от обратной величины молекулярного веса, которая является статистически корректным представлением аддитивности молярного объема<sup>11</sup>. Вместо экспериментальных величин иногда могут быть использованы<sup>12</sup> даже квантово-химические характеристики. При этом, к ним следует относиться как к величинам неизвестной природы, которая может быть раскрыта в дальнейшем, в результате интерпретации результатов корреляции.

С другой стороны, следующие примеры принадлежат к числу тех, которые обычно считаются не относящимися к корреляционному анализу: а) Зависимость Аррениуса  $\log k$  от обратной температуры, б) составление экспериментальных спектральных переходов с квантово-химическими расчетами, в) зависимость критической температуры от точек кипения различных жидкостей. В случае первого примера мы имеем дело с непрерывным переменным вместо дискретного объекта и поэтому можно попытаться отыскать функциональную зависимость, а не значения параметров. В случае второго примера физический смысл a priori задан, и задача сводится к проверке теории, но не качества экспериментальных величин.

Сказанное отчасти верно и для третьего примера. В данном случае, однако, более существенным может быть факт, что

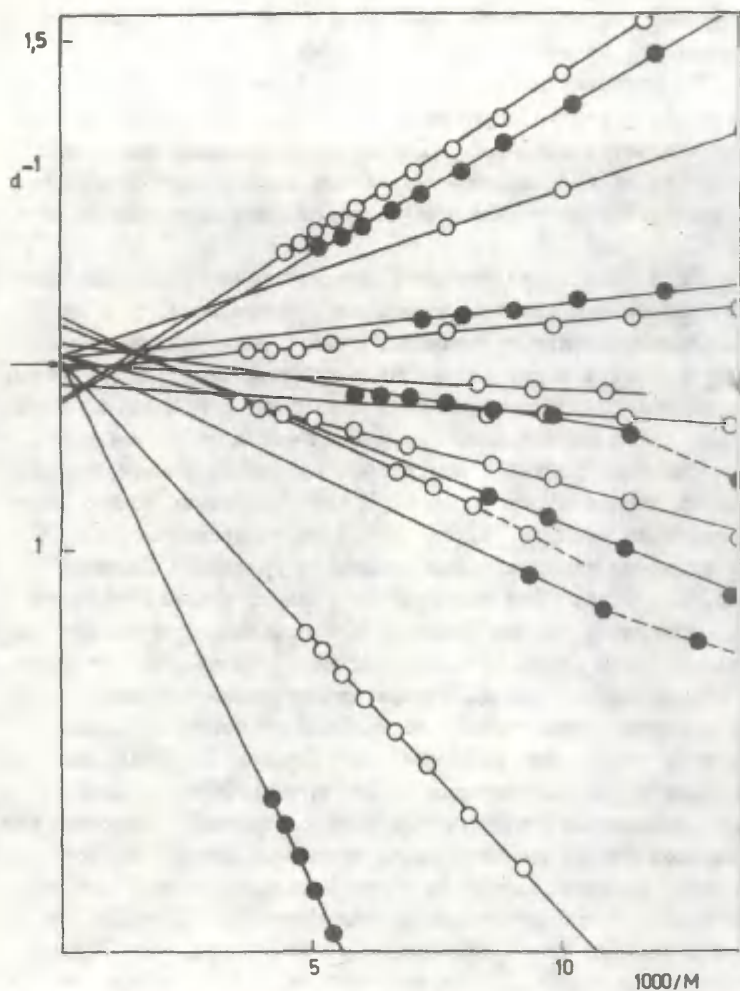


Рис. 4. Зависимость удельного объема в различных гомологических рядах от обратной величины молекулярного веса — статистически адекватное представление приближенной аддитивности молярного объема<sup>II</sup>. Средний отрезок ординаты всех прямых соответствует удельному объему полиэтилена и определяет инкремент метиленовой группы; наклон каждой прямой определяет инкремент для соответствующей функциональной группы.

указанная корреляция не может быть обобщена и ограничена рамками единственного линейного графика.

Приведенная аргументация может оказаться слишком тонкой и надо, видимо, признать, что точная дифференциация не представляется возможной. Вместо этого, целью настоящей дискуссии не было проведение четких границ данной области, а лишь привлечение внимания на менее распространенные методы.

Переходим к следующему вопросу: какие корреляции являются возможными или "разрешенными"? Несомненно, что поиск зависимостей между величинами, существенно различающимися по своему характеру, не является запрещенным. Тем не менее, каждая эмпирическая корреляция должна быть в принципе возможной как в физическом, так и в математическом смысле. Другими словами, должна существовать возможность интерполяции и определенной экстраполяции. Ввиду отсутствия точных данных по кинетике реакции, выход (в %) одного продукта реакции был когда-то скоррелирован используя уравнение Гаммета (рис. 5). Однако эту зависимость следует считать невозможной, поскольку она не может быть использована в области выхода продукта более 100%. Корректная<sup>14</sup> процедура использовала относительные выходы продуктов двух конкурирующих реакций (принцип Вегшайдера). Корреляция от этого не ухудшается, хотя теперь уже возможна экстраполяция. В различных корреляциях с  $\sigma$ -константами коррелируемая функция должна иметь размерность энергии или быть связанной с энергией или с зарядом по возможности более непосредственно. По этой же причине, например, корреляции спектральных частот или волновых чисел предпочтительнее корреляциям длин волн. По аналогичной причине квадратные корни от интенсивностей ИК-спектров коррелировались<sup>15</sup> как величины, пропорциональные изменению дипольного момента и, следовательно, также и к дробному заряду (см. рис. 6). Указанная корреляция, однако, не может быть экстраполирована в область ниже нуля. Альтернативно, зависимость<sup>16</sup> величин  $\log A$  от  $\sigma$  является математически акцептируемой, но лишенной физического смысла. Указанное противоречие не разрешено и по сей день. Корреляции диполь-

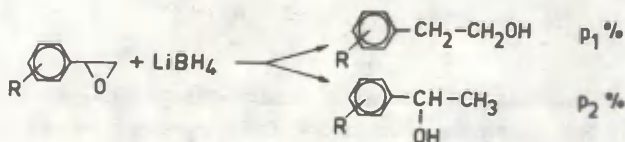
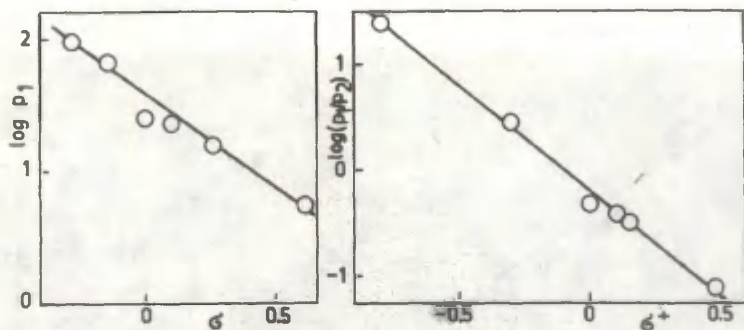


Рис. 5. Неправомерный Гамметовский график, лишенный физического смысла (логарифмы выхода продукта сопоставлены с  $\sigma$ -константами: левый график, по данным работы<sup>13</sup>) и правильная корреляция данных (логарифмы относительных выходов, правый график, работа<sup>14</sup>).

ных моментов с  $\sigma$ -константами приводились много раз<sup>17, 18</sup>, однако, они не могут в общем случае<sup>19</sup> считаться правомочными.

Рис. 7 раскрывает общую тенденцию: в частности, заместители с высокими положительными  $\sigma$ -константами имеют высокие дипольные моменты. Однако принципиальная трудность сос-

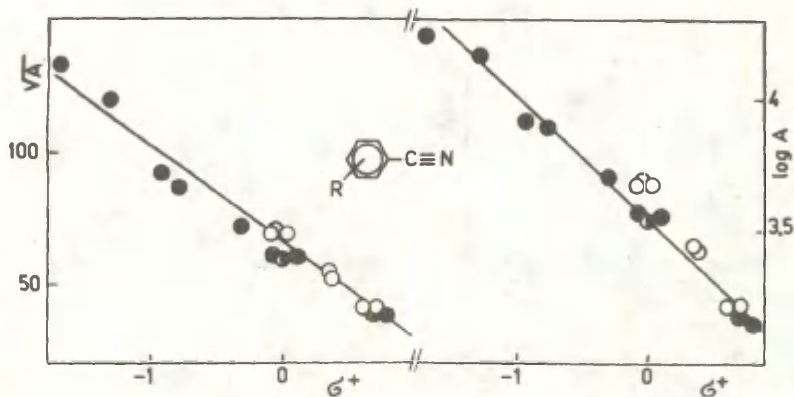


Рис. 6. Гамметовский график с использованием ИК-интенсивностей валентных колебаний  $C\equiv N$  группы замещенных бензонитрилов<sup>15</sup>. На левом графике от  $\sigma^+$  откладываются величины  $\sqrt{A}$ , а на правом графике величины  $\log A$ ; (○) -- мета-производные, (●) -- пара-производные.

тоит в том, что дипольный момент является векторной величиной. Если ее направление инвертируется, ее величину можно считать отрицательной ( $C_6H_5CH_3$ ), однако, при этом невозможно учесть неаксиальных направлений ( $C_6H_5O$ ,  $COCH_3$ ). Проекция<sup>17</sup> дипольного момента в направлении  $C-X$  связи помогает лишь изредка и при этом лишена физического смысла. Дальнейшие проблемы связаны как с симметричными молекулами, которые имеют нулевой дипольный момент относительно любых значений  $\sigma(N=NC_6H_5$  группа), так и со сложными заместителями с

изолированной полярной группой (заниженные  $\sigma_p^-$ -константы и высокие дипольные моменты в случае  $\text{CH}_2\text{CN}$  и  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ). Таких корреляций следует избегать даже тогда, когда они приводят к ограниченному успеху.

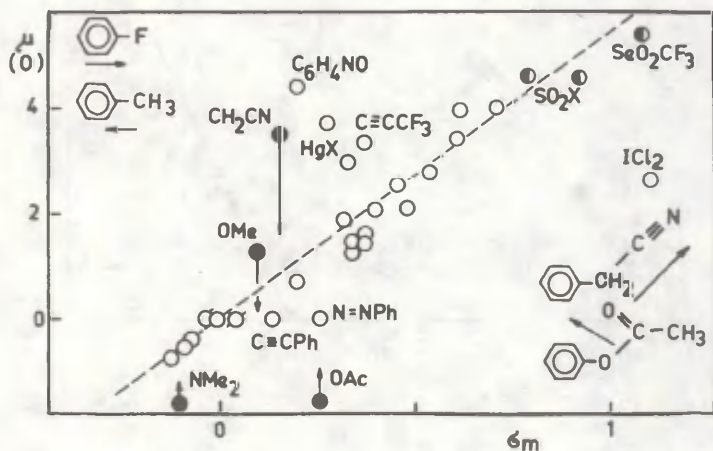


Рис. 7. Приближенная корреляция дипольных моментов моно-замещенных бензолов с  $\sigma_p^-$ -константами (корреляция лучше, чем с  $\sigma_m^-$ -константами), которые не представляют собой векторных величин и не могут служить, в общем случае, правомочными аргументами (см. формулы). (○) -- симметричные, (●) -- несимметричные, (◐) -- приблизительно симметричные заместители.

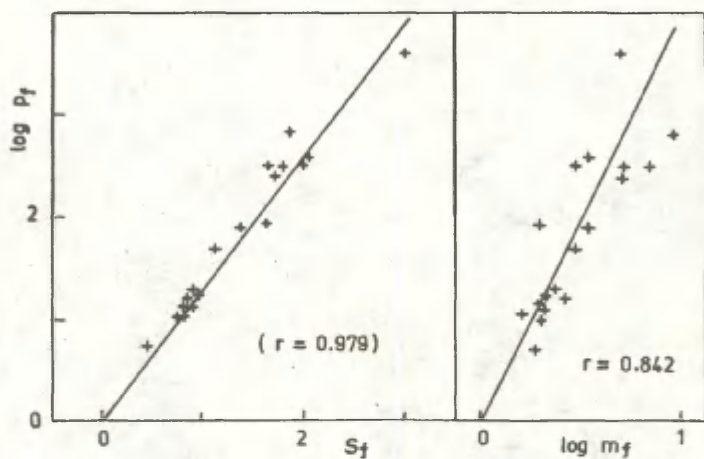


Рис. 8. Правило селективности<sup>22</sup>, использованное лишь в случае реакций, где константы скорости пара- и мета-производных определялись из независимых экспериментов. Слева, традиционная, статистически некорректная обработка, справа -- правильное представление данных, приводящее к существенно худшим статистическим характеристикам корреляции.

Серьезная опасность сопутствует корреляциям различных вторичных и зависимых друг от друга величин. Параметры, полученные в результате одной корреляции в принципе не должны быть исходными данными в других корреляциях. Искажения, воз-

никающие при этом, могут иногда быть пренебрежимыми. Бывает случай, когда полученные результаты полностью расходятся с оригинальными экспериментальными результатами.

Известными примерами, которые мы здесь не будем повторять, могут служить изокINETическая зависимость<sup>20</sup> и молярно-аддитивные величины<sup>11, 21</sup>. Другим примером является известное правило селективности<sup>22</sup>:

$$\log p_f = a S_f \quad , \text{ где}$$

$$S_f = \log p_f - \log m_f$$

В данном случае факторы парциальных скоростей для пара- и мета-положений  $p_f$  и  $m_f$  были определены из отдельных экспериментов, а  $S_f$  и  $p_f$  зависят друг от друга, и соотношение селективности следует заменить уравнением, включающим независимые переменные:

$$\log p_f = \frac{a}{1-a} \log m_f$$

Рис. 8 раскрывает, что это уравнение соблюдается значительно хуже, чем предыдущее соотношение; с точки зрения коэффициента корреляции его можно считать неадекватным. Таким образом, в данном случае (например, для толуола) соотношение селективности на самом деле сводится к зависимости  $p_f$  от самого себя. Простая и эффективная процедура для раскрытия истинного значения таких корреляций сводится к обратному расчету экспериментальных данных и их последовательному сравнению с исходными экспериментальными величинами. (см. особенно изокINETическую зависимость<sup>20</sup>).

Последний из приведенных примеров связан с очередной обсуждаемой здесь проблемой, -- применением статистических методов в корреляционном анализе. С самого начала<sup>23</sup> использовались две статистические модели: линейная регрессия и линейная корреляция (в данном случае слово "корреляция" используется в более узком смысле, чем выше). К сожалению, эти методы были смешаны друг с другом, поскольку в большинстве хи-



мических приложениях ни один из них не соблюдается в чистом виде. С теоретической точки зрения более удовлетворительной является модель главного (основного) компонента. При этом некоторые основные уравнения являются тождественными с такими для предыдущих моделей. Несмотря на доступность фундаментальных статистических методов, встречаются проблемы в трех основных направлениях: а) правильная интерпретация статистических результатов, б) частные модели, необходимые в особых случаях, в) необходимость исследований в области фундаментальных принципов. Рис. 9 наглядно характеризует широко распространенное заблуждение в интерпретации. Так, в популярной статье<sup>25</sup> различные  $\sigma$ -константы коррелировались по ли-

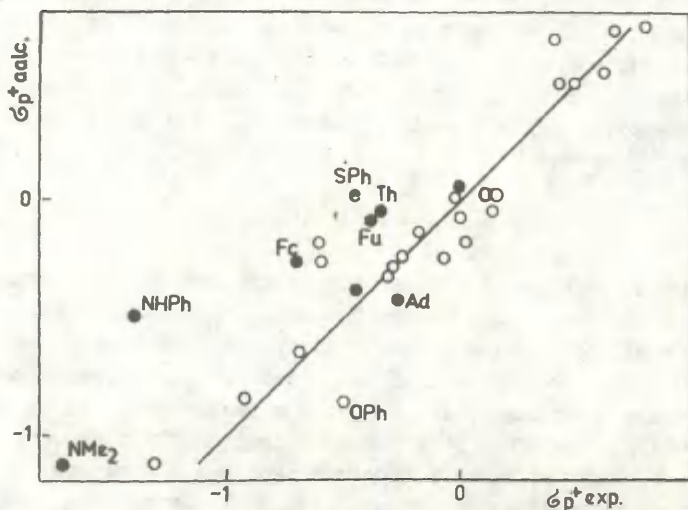


Рис. 9. Проверка зависимости<sup>25</sup> между  $\sigma_p^+$ ,  $\sigma_p$  и  $\sigma_m$  отложений  $\sigma_p^+$  (экспериментальные) от  $\sigma_p^+$  (вычисленные);  
 ○ — оригинальный<sup>25</sup> набор заместителей, ● — новые дополнительные заместители.

нейному уравнению с  $\underline{R}$ - и  $\underline{F}$ -параметрами, которые, в свою очередь, зависят от  $\sigma_m$  и  $\sigma_p$ -констант. Регрессия

$$\sigma_p^+ = 0.51 \underline{F} + 1.58 \underline{R} - 0.07 = 1.80 \sigma_p - 0.83 \sigma_m - 0.07$$

оказывается статистически значимой с коэффициентом корреляции 0,939 и стандартным отклонением 0,18. Следует, однако, считать совершенно неправильным заключить оттуда, что  $b^+$ -константы больше не пригодны и их можно заменить линейной комбинацией R и F. Суть проблемы связана с тем, что понятие под термином "статистическая значимость". Последнее значит, что данная нулевая гипотеза может быть опровергнута с требуемой вероятностью. Иногда в некоторых работах нулевая гипотеза не является вполне очевидной и четко определенной. Более того, она является нередко слишком тривиальной, так что ее опровержение не является достаточно информативным. В случае вышеприведенного примера нулевая гипотеза заключается в том, что  $b_p$ ,  $b_m$  и  $b_p^+$  константы являются абсолютно независимыми друг от друга (т.е. не имеют ничего общего). Она и довольно тривиальна, поскольку известно, что уже  $b_p$  и  $b_p^+$  равны для доброй половины заместителей. Рис. 10, в свою очередь, показывает, насколько ошибочными могут быть выводы только на базе статистических характеристик без соответствующего графического представления данных. Если этот пример был в оригинальной работе<sup>26</sup> интерпретирован вполне корректно, то следующий пример (рис. 11) отражает явно ошибочный подход. Когда в качестве исходных данных вместо абсолютных значений  $\log k$  используются относительные величины  $\log(k/k^0)$ , результаты не меняются; при этом надо, однако, в обоих случаях иметь дело с одинаковым числом экспериментальных точек. На рис. 11, существенно отклоняющаяся точка для водородного заместителя была исключена. Из-за этого получаются ошибочные коэффициенты корреляции и делается абсурдный вывод, что корреляция с  $b_m$ -константами статистически лучше, чем с  $b_p$ -величинами. Специальные статистические методы необходимы, например, в том случае, когда регрессионную прямую заставляют пройти через начало координат. Такой случай имеет место по чисто теоретическим причинам, в случае примера, отражаемого рис. 8, в то время как на рис. 1 и 17 такая ситуация (равенство абсциссы и ординаты) вытекает из эксперимента. В случае последних графиков как зависящие, так и независимые переменные характеризуются одинаковыми погрешностями. Проблемы это-

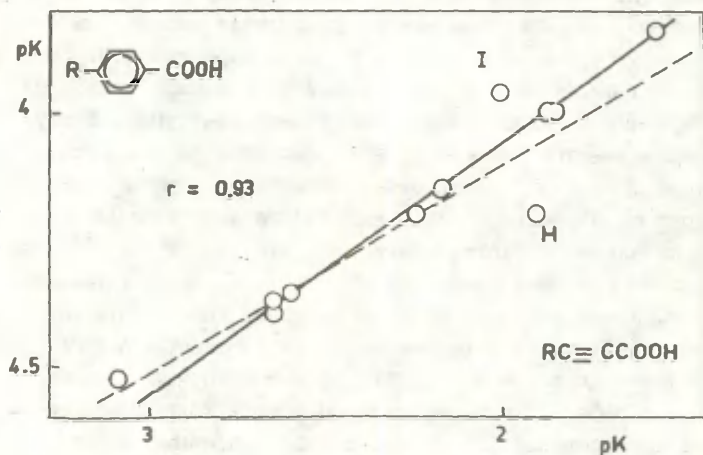


Рис. 10. Нерегулярная корреляция с существенно отклоняющимися точками (H, I), которые не отражены статистическими характеристиками корреляции (pK величины замещенных пропиоловых кислот, данные из работы<sup>26</sup>); пунктирная линия проведена через все точки, а сплошная — через те же самые точки, за исключением H и I.

го типа не являются серьезными и разрешаются в рамках метода наименьших квадратов.

Гораздо более трудным и до сих пор до конца не разрешенным вопросом является проблема соответствия между диапазоном применимости и степенью сложности корреляционного уравнения.

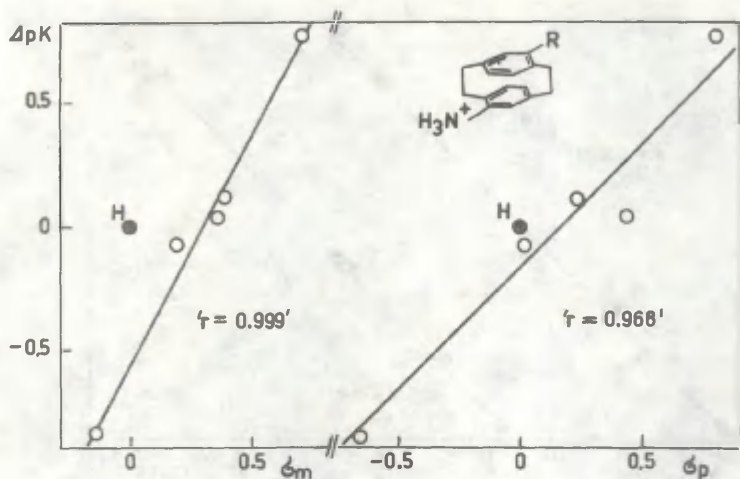


Рис. II. Гамметовские корреляции, отражающие статистически ошибочное исключение точки для водорода из статистического анализа ( $pK$  значения замещенных аминоклофанов<sup>30</sup>); значения коэффициентов корреляции искусственно завышены.

В общем случае, когда точность корреляции является недостаточно высокой, можно следовать двумя различными путями: применять более сложное (с большим числом членов) уравнение или ограничить диапазон применимости последнего. При условии одновременной высокой точности, простоты и возможно широкого диапазона применимости уравнения являются противоречивыми и могут быть реализованы лишь за счет друг друга. Класси-

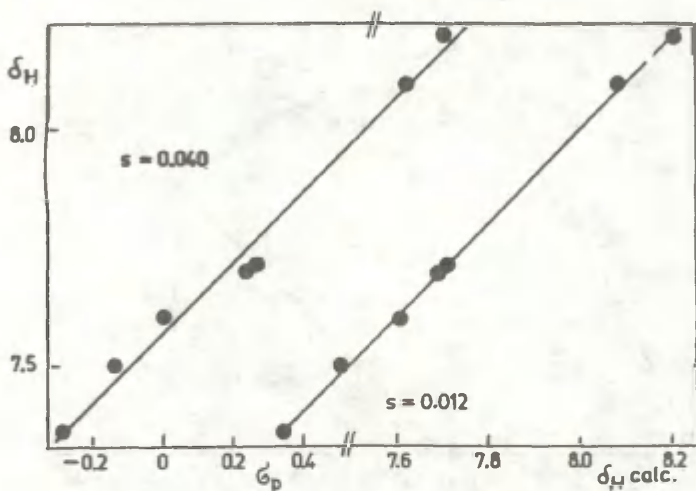


Рис. 12. Пример корреляции одинакового набора данных ( $\delta_{\text{H}}$  для замещенных пропаргилбензосульфонов<sup>31</sup>) с одним параметром ( $\delta_{\text{H}} = 0.743\delta + 7.570$ , слева) и с тремя параметрами ( $\delta_{\text{H}} = 0.486\delta + 0.246\delta_{\text{R}} + 0.456\delta_{\text{R}} - 7.607$ , справа).

ческие статистические тесты могут быть использованы для оценки значимости каждого члена сложного уравнения, однако, далеко не всегда получаемые результаты согласуются со здравым смыслом. Так, на рис. 12 значимость всех членов находится на уровне 0.05. Несмотря на это, большинство химиков предпочли бы из-за малого количества точек более простое уравнение (лишь 3 степени свободы). Улучшение стандартного отклонения корреляции не может являться достаточно веским аргументом,

поскольку экспериментальная погрешность вряд ли может быть меньше 0.02. Важно иметь достаточное число экспериментальных точек, что уже неоднократно подчеркивалось. Иногда эффективное число точек на самом деле меньше их набора, поскольку некоторые объекты могут быть весьма похожими, даже неразличимыми. Из рис. 12 видно, что необходимость включения двух дополнительных членов связана главным образом с отклонением "двойных" точек для C1 и Bг от однопараметровой корреляции. Такие детали не могут быть учтены обыкновенными статистическими методами. В случае более значительного набора экспериментальных данных, адекватное число членов уравнения может быть эффективно оценено, используя метод перекрестной проверки<sup>27</sup> (cross-validation). С другой стороны, оптимальный диапазон применимости определяется до сих пор, главным образом, лишь интуицией химика. С увеличением диапазона точность уравнения падает и стандартное отклонение  $\sigma$  увеличивается, начиная с определенной точки, более круто. Одновременно с этим диапазон всех величин (выраженный через стандартное отклонение  $\sigma_0$  от среднего значения) также увеличивается, и притом с некоторой точки, видимо, менее круто. При таких обстоятельствах можно ожидать, что соотношение  $\Psi = \sigma/\sigma_0$  проходит через минимум, соответствующий оптимуму диапазона применимости подхода<sup>28</sup>. Рис. 13 характеризует сказанное на примере некоторой части накопленного до сих пор экспериментального материала; видно, что главная проблема заключается в систематическом увеличении набора экспериментальных данных в соответствии с химическими принципами. Статистическая характеристика<sup>21</sup>  $\Psi$  связана с другой фундаментальной проблемой — как оценивать в общем случае соответствие между экспериментом и (эмпирической или неэмпирической) теорией. В то время как стандартное отклонение  $\sigma$  характеризует точность уравнения по сравнению с экспериментальными погрешностями,  $\Psi$  позволяет сравнивать друг с другом различного типа корреляции — какая из них "лучше". Указанная величина была введена<sup>21</sup> для больших массивов данных и ее распределение в случае малых наборов не было изучено. Больше внимания было уделено<sup>29</sup> специальному случаю линейной регрессии, где  $\Psi$  со-

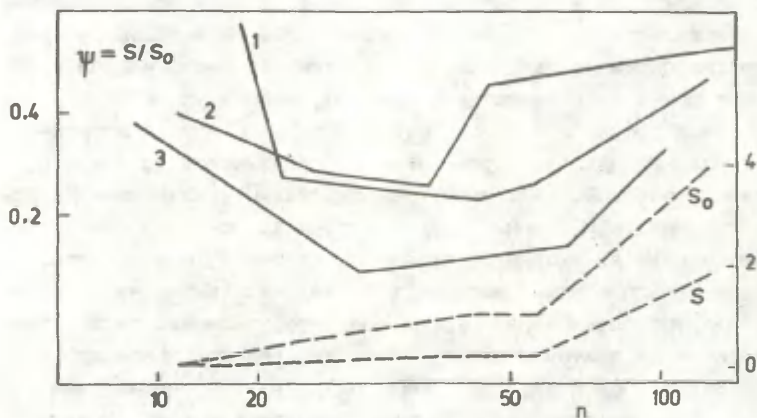


Рис. 13. Точность корреляционного уравнения как функция диапазона применимости (= число точек); непрерывная линия —  $\psi$  величины для трех алифатических серий, пунктир — стандартные отклонения  $s$  и  $s_0$  для серии I (данные из работы <sup>28</sup>).

держит такую же информацию (в другой шкале), что и коэффициент корреляции  $r$ . Так, например, регрессию с нулевым наклоном следовало бы отклонить (согласно условиям  $r=0$  или  $\psi = 1$ ), хотя она акцептируется как часть более широкой системы (по величине  $s$ ), поскольку она не нарушает принципа

уравнения Гаммета как общего закона. Надежность как  $\rho$ , так и  $\Psi$  сильно зависит от размера массива данных. Чтобы учесть этот эффект, может быть использован  $t$ -тест  $F$ -теста (см., например<sup>24, 32</sup>). При этом, формулы являются почти идентичными. Несмотря на это, результаты для малых наборов всегда менее информативны, независимо от применяемой статистической характеристики. Много дискуссий<sup>29, 33</sup> посвящено вопросу, следует ли  $\rho_0$  величину вычислять относительно среднего значения или даже относительно нуля. Эта проблема не особенно актуальна для таких величин как относительные константы скорости, хотя значительные ошибки могут возникнуть для величин, средние значения которых весьма далеки от нуля (волновые числа, показатель преломления и т.д.). Применение нулевого стандарта отчета, видимо, оправдывает себя в случае вычисления  $\Psi$  для экстенсивных свойств (энтальпии, спектральные интенсивности), однако, соответствующая теория до сих пор еще не развита.

Следующей задачей первостепенной важности является интерпретация результатов на языке химии: без этого корреляционный анализ может превратиться в игру с цифрами. В настоящее время пользуются двумя различными подходами. Первый из них использует заранее определенные параметры так, чтобы они служили некой мерой определенной концепции (индукционный эффект, основность растворителя). Успешную корреляцию в данном случае рассматривают как доказательство наличия соответствующих эффектов. В терминах матрицы экспериментальных данных можно утверждать, что данные различаются по характеру, причем некоторые из них рассматриваются по определению в качестве первичных. В большинстве приложениях, однако, первичные параметры заранее известны и задача сводится лишь к применению их в обработке экспериментальных данных.

В случае второго подхода проводят корреляцию *de novo* и получают абстрактные параметры, которые лишены всякого физического смысла.

На этой стадии рассмотрения можно ответить на вопросы, касающиеся числа независимых факторов, разделения объектов в отдельные классы и т.д. Затем абстрактные параметры могут



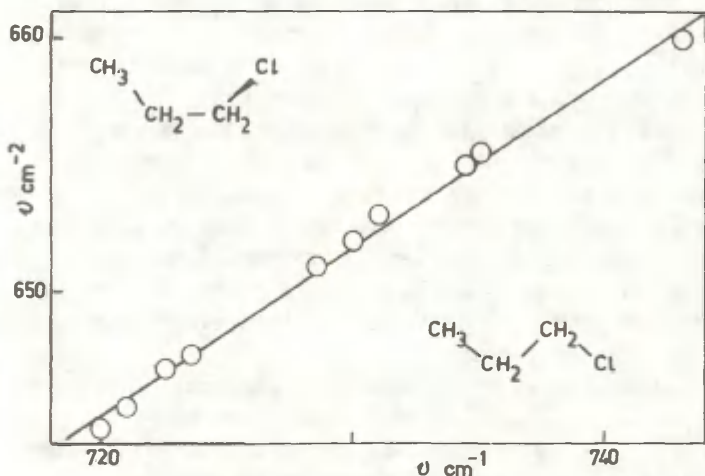


Рис. 14. Корреляция, обусловленная значительным сходством двух взаимокоррелированных систем: C-Cl валентные колебания<sup>35</sup> ар-BuCl и sc-BuCl в различных растворителях.

быть модифицированы путем их ротации и с целью отнесения к какой-нибудь заранее фиксированной шкале параметров.

В результате этого могут быть получены такие же конечные результаты, как и в случае первого подхода. Недавно были высказаны соображения<sup>34</sup>, согласно которым в сущности признается лишь второй из указанных подходов, согласно которому корреляция всегда отражает лишь частичное подобие и не дока-

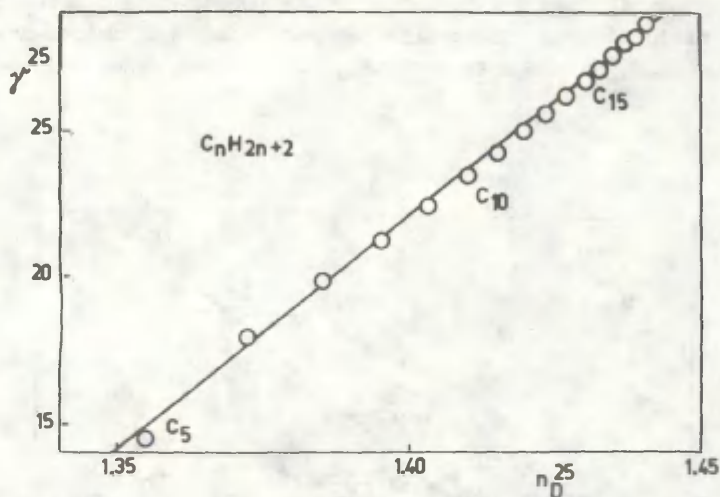


Рис. 15. Корреляция, вызванная сходством внутри серии объектов: зависимость поверхностного натяжения от показателя преломления в ряду парафинов нормального строения.

зывает ни одного фундаментального закона химии. Сказанное по сути дела верно, если понятие "подобие" определить в более строгом смысле. Корреляция ИК-частот на рис. 14 действительно отражает лишь большое сходство двух молекул, притом сопоставляемая величина для них одна и та же. Не могут быть, однако, сделаны выводы относительно сольватационных взаимодействий.

Наоборот, корреляция на рис. 15 включает серии весьма сходных соединений, для которых сопоставляются физические свойства, которые фундаментально различаются друг от друга. Указанная корреляция не говорит ничего о поверхностном натяжении, показателе преломления или об их взаимосвязи. Она лишь подтверждает значительное структурное и физико-химическое сходство между указанными сериями парафинов. Корреляция на рис. 16, даже при ее довольно приближенном характере, рас-

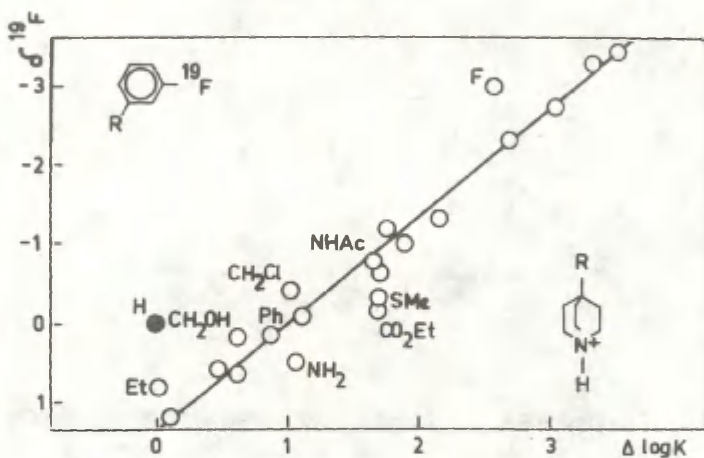


Рис. 16. Корреляция из-за подобия механизма эффекта заместителей:  $^{19}\text{F}$  ЯМР сдвиги мета-замещенных бензолов отложены от рК 4-замещенных хинуклидинов (данные из работ<sup>36, 37</sup>).

крывает подобие, которое не связано ни с конкретными молекулами, ни с их физическими свойствами; единственной причиной

указанной корреляции является подобие в механизмах эффектов заместителей. Поэтому, в данном случае даже соблюдение фундаментального закона может быть проверено.

При интерпретации индивидуальных корреляций настоящий автор является убежденным сторонником принципа бритвы Оккама, т.е. следует предпочитать наипростейшее объяснение, пока отсутствуют веские контраргументы.

Корреляция<sup>1</sup>, <sup>39</sup> на рис. I7 означает, что включенные заместители влияют с мета- и пара-положения по одинаковому механизму. При этом, однако, воздействие из пара-положения сильнее, чем из мета-положения (см. также <sup>39</sup>). Несущественно, как этот эффект будет называться. Некоторые авторы нашли такое объяснение необоснованным и предпочитали предположение, что имеет место воздействие по двум симбатно-действующим механизмам, которые действуют одинаково для заместителей самого различного строения<sup>33, 40—42</sup>. Такая гипотеза не согласуется по крайней мере с вышеуказанным принципом.

Теперь можно попытаться определить, какие корреляции являются "хорошими" или, скажем, ценными. Очевидно, что наличие абсолютно безупречной линейной зависимости не является в данном случае главным критерием. Важнее иметь корреляцию, позволяющую сделать некоторые выводы. Существенными могут быть корреляции как с заранее фиксированными параметрами (рис. 5, 6, I9), с неклассическими величинами (рис. 4), так и по методу *de novo*. Корреляции могут быть простыми (рис. I, I4—I7) или сложными (рис. 3, 4). Они могут быть нелинейными или иметь значительный разброс точек (рис. I8). Однако важнее всего, чтобы они не расходились с физическими и математическими принципами и содержали бы достаточное количество информации. Под последним условием следует понимать не только число точек, даже если это приводит к обнаружению отклонений, а также и равномерное статистическое распределение экспериментальных данных и достаточную точность последних. Все эти требования выполнены на рис. I, за исключением того, что выбор заместителей не является достаточно представительным. Противоположные примеры, где выводы делаются на основе небольших, недостаточно представительных

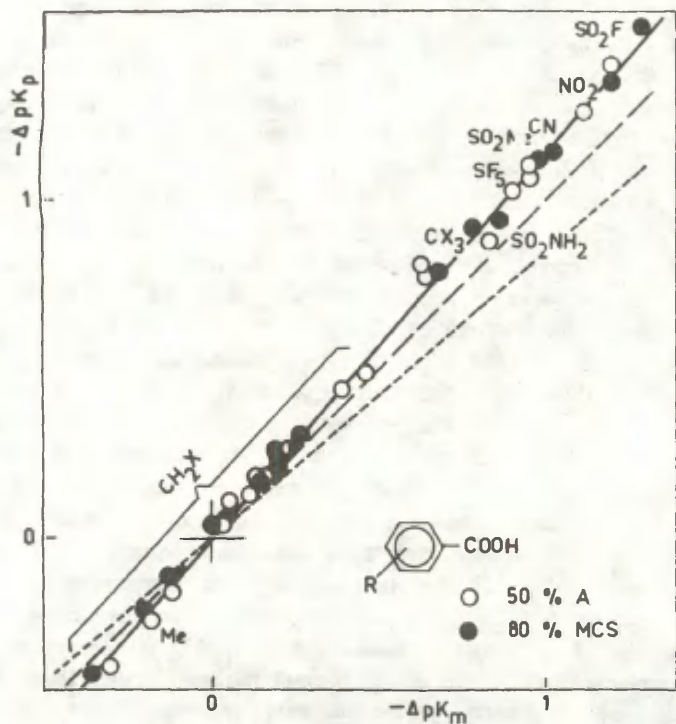


Рис. 17. Корреляция между  $pK$ -величинами пара- и мета-замещенных бензойных кислот в двух растворителях (включены<sup>I</sup> только заместители, не содержащие свободную электронную пару в  $\alpha$ -положении) и возможные интерпретации: сплошная линия — регрессия, пунктирная — теоретически предсказанные наклоны.

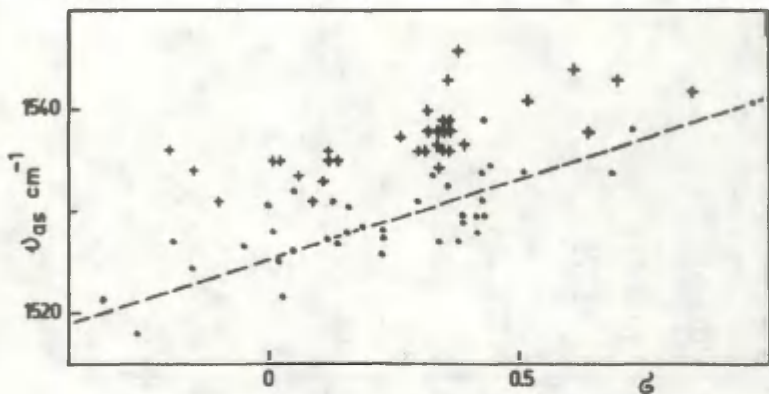


Рис. 18. Корреляция со значительным разбросом точек и с группированием в отдельные классы. Гамметовский график антисимметричных валентных колебаний  $^{43}\text{NO}_2$  группы в замещенных нитробензолах: (●) — пара-производные, (+) — мета-производные.

наборов данных, встречаются довольно часто.

В заключение приведем некоторые соображения относительно соотношения классического корреляционного анализа и хемометрии или мультивариационного анализа. Основная разница заключается скорее всего лишь в методах (более komplицированная математика, ЭВМ, количество данных и т.д.), чем в принципах. Так, например, рис. 18 был построен в рамках метода классического анализа. Единственный результат это то, что мета-производные имеют более высокие  $\nu_{\text{asNO}_2}$  чем пара-производные (т.н. "мета-эффект" $^{43}$ ). Обработка по методу опознавания тен-

денции (pattern recognition) также возможна. Так, рис. 19 демонстрирует постепенный переход от классического корреляционного анализа к опознаванию тенденции. Более качественное использование мультирегрессионного анализа в химии до сих пор несколько страдает от отсутствия подходящих наборов

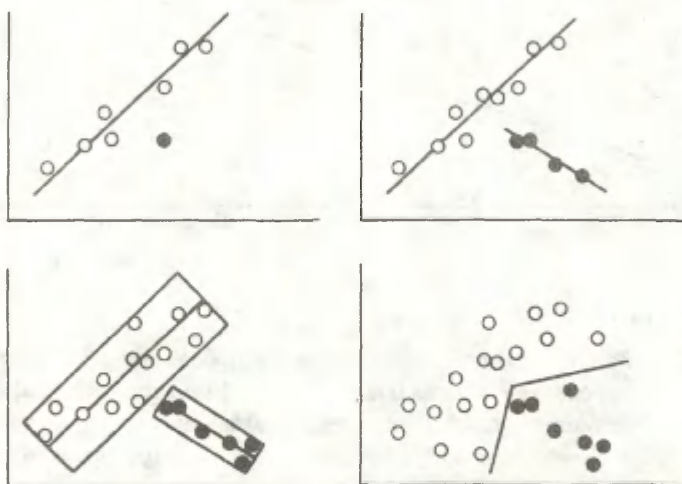


Рис. 19. Схематическое представление постепенного перехода от классического корреляционного анализа к хеометрии: график с одной отклоняющейся точкой; разделение в две отдельные линии; определение отдельных классов в рамках SIMCA модели; разделение классов методом поточечного линейного ограничения.

данных. Последние должны быть достаточно исчерпывающими и содержать интересную информацию в расшифрованной форме. В химии указанная информация иногда слишком запрятана, если вообще присутствует (точки плавления, хроматография), либо, наоборот, слишком очевидна и не требует никакого анализа (рентгеноструктурные данные). Возможно, что в этом смысле химический сдвиг в ЯМР спектроскопии находится как раз в середине между этими крайностями и представляет тем самым удобную величину для анализа. В старом примере<sup>44</sup> сопоставление теплот плавления  $\Delta H_m$  и точек плавления позволило разделить классы сферических, плоских и нитевидных молекул. В настоящее время никто не будет мерить  $\Delta H_m$ , чтобы получить такую информацию; смысл этой корреляции следует искать в других причинах. Более перспективным для будущего является другой старый пример<sup>45</sup> корреляции двух параметров, вычисленных прямо из структурной формулы; таким методом могут быть опознаны аморфные, кристаллические, плавкие и жидкие вещества. Дальнейший прогресс также ожидается от дальнейшего развития математических методов, например, от обработки неполных наборов экспериментальных данных. Еще более важным представляется, конечно, наметившийся прогресс в области развития экспериментальных методов, которые позволяют получить более полные и более аккуратные результаты (рК в газовой фазе, рентгеноструктурный анализ). Он является существенным как для классического корреляционного анализа, так и для мультивариационного анализа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. O. Exner, Collect. Czech. Chem. Commun., 31, 65(1966).
2. Y. Drougard, D. Decroocq, Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, 2972.
3. C. Reichardt, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18, 98(1979).
4. O. Exner, F. Janak, Collect. Czech. Chem. Commun., 40, 2510, (1975).
5. O. Exner, Collect. Czech. Chem. Commun., 41, 1516(1976).
6. J.G. Topliss, R.J. Costello, J. Med. Chem., 15, 1066(1972).
7. J.D. Roberts, W.T. Moreland, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2167, (1953).



8. U. Myer, V. Gutman, W. Gerger, *Monatsh.Chem.*, 106, 1235(1975).
9. R.T.C. Brownlee, R.E.J. Hutchineon, A.B. Katritzky, T.T. Tidwell, R.D. Topacom, *J.Amer.Chem.Soc.*, 90, 1757 (1968).
10. A.J. Hoefnagel, M.A. Hoefnagel, B.M. Wepater, *J.Org. Chem.*, 43, 4720 (1978).
11. O. Exner, *Collect.Czech.Chem.Commun.*, 32, 1(1967).
12. J. Koutecký, R. Zahradník, J. Čížek, *Trans, Faraday Soc.*, 57, 169(1961).
13. R. Puchs, *J. Amer. Chem.Soc.*, 78, 5612(1956).
14. O. Exner, *Collect.Czech.Chem.Commun.*, 26, 1(1961).
15. T.L. Brown, *J. Phys.Chem.*, 64, 1798(1960).
16. C.E.R. Rao, *Chem.Ind. (London)*, 1958, 891.
17. B.W. Deady, M. Kendall, R.D. Topacom, R.A.Y. Jones, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.*, 2, 1973, 416
18. P.G. Weber, G. Moeachwitzer, G. Weatphal, L. Reichel, *J. Prakt.Chem.*, 317, 791(1975).
19. O. Exner, *Collect.Czech.Chem.Commun.*, 25, 642(1960).
20. O. Exner, *Progr.Phys.Org.Chem.*, 10, 411(1973).
21. O. Exner, *Collect. Czech.Chem.Commun.*, 31, 3222(1966).
22. L.M. Stock, H.C. Brown, *Advan.Phys.Org.Chem.*, 1, 35(1963).
23. H.H. Jaffe, *Chem.Rev.*, 53, 191(1953).
24. S. Wold, M. Sjöström, *Chem.Scripta*, 2,49(1972).
25. C.G. Swain, B.C. Lupton, *J. Amer.Chem.Soc.*, 90, 4328(1968).
26. C. Laurence, J. Guillemé, B. Kirachleger, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.*, 2, 1981,1341.
27. S. Wold, M. Sjöström in "Chemometrica: Theory and Application" (R. Kowalski, Ed.), p.243, *Amer.Chem.Soc. Symposium Series No. 52*, 1977.
28. O. Exner, *Collect.Czech.Chem.Commun.*, 40, 2781(1975).
29. S. Ehrenson, *J.Org.Chem.*, 44, 1793(1979).
30. M.G. Siegel, C.L. Liotta, D.J. Cram, *J. Amer.Chem.Soc.*, 104, 1387(1982).
31. R.V. Sendega, *Org.Reactivity*, 17, 204(1980).

32. M. Charton, *J.Org.Chem.*, 31, 2991(1966).
33. S. Ehrenson, R.T.G. Brownlee, R.W. Taft, *Progr.Phys. Org. Chem.*, 10, 1(1973).
34. Sjöström, S. Wold, *Acta Chem.Scand.* B35, 537(1981).
35. N. Oi, J.F. Coetze, *J. Amer.Chem.Soc.*, 91, 2473(1969).
36. R.W. Taft, E. Price, I.R. Pox, I.C. Lewie, K.K. Andersen, G.T. Davis, *J.Amer.Chem.Soc.*, 85, 709(1963).
37. C.A. Grob, B. Schaub, M.G. Schlageter, *Helv.Chim.Acta*, 62, 57(1980).
38. O. Exner, K. Kalfus, *Collect.Czech.Chem.Commun.*, 41, 569(1976).
39. S. Sotheeswaran, K.J. Toyne, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.*, 2, 1977, 2042.
40. V.A. Palm, *Osnovy kolichestvennoi teorii organicheskikh reaktsii*, Chapter IX, 2. Khimya, Leningrad, 1967.
41. Y. Tsuno, M. Sawada, T. Fujii, Y. Yukawa, *Bull.Chem. Soc.Jap.*, 52, 3033(1979).
42. W. Adcock, M.J.S. Dewar, B.D. Gupta, *J.Amer.Chem.Soc.*, 95, 7353(1973).
43. O. Exner, Š. Kováč, E. Solčaniová, *Collect.Czech.Chem. Commun.*, 37, 2156(1972).
44. J. Pirsch, *Monatsh.Chem.*, 97, 249(1966).
45. A. Fujita, *Pharm.Bull.Jap.*, 2, 163(1954).

Реакц. способн.  
орг. соед., т. 21,  
вып. I (73), 1984.

УДК 539.19 + 541.6

## ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

### 6. Производные пиридина.

У.Х. Мэльдэр, И.А. Коппель

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

Поступило I декабря 1983 г.

На основе корреляционных зависимостей установлено положение полосы неподеленной пары азота в ФЭС замещенных пиридинов. Линейные зависимости с наклоном единица между IP неподеленной пары азота кольца и энергией связи  $1s$ -электронов азота позволяют однозначно определить в ФЭС монозамещенных пиридинов полосу, ответственную за ионизацию неподеленной пары азота. Определенные подобным образом  $IP(p_{\pi})$  удовлетворяют также зависимостям от сдвигов OH-частот фенола при комплексообразовании в растворе, а также от сродств к протону в газовой фазе.

Электронное строение пиридина и его производных продолжает оставаться дискуссионным, хотя для решения проблемы в течение десятилетия привлекали различные экспериментальные методики и современные квантовохимические методы расчета. Сложность интерпретации ФЭС пиридина состоит в том, что пиридин имеет близлежащие по энергиям полосы ионизации  $\pi$ -орбитали кольца и неподеленной пары электронов азота. Положение осложняется и тем, что полоса неподеленной пары азота в пиридинах гораздо шире, чем в типичных соединениях с локализованными неподеленными парами (например, производные гало-

идов, за исключением фтора<sup>1</sup>). Такое расширение приписывается обычно участию орбитали неподеленной пары в  $\sigma$ -системе (по запрету симметрии эта орбиталь не может участвовать в ароматической  $\pi$ -системе)<sup>2</sup>. Так как  $n$  и  $\pi$  электроны независимы, трудно найти решающий метод, позволяющий оценить, какая из полос,  $n$ -полоса или  $\pi$ -полоса, лежит ниже. Стандартная методика с использованием анализа колебательной структуры полосы также неприменима, так как при замене одной  $CN$ -связи в бензоле на изоэлектронный атом азота снижается симметрия молекулы, снимается вырождение колебаний и тонкая структура полосы становится слишком сложной для анализа.

Обзор работ по ФЭС пиридина до 1972 г. приведен в работе<sup>3</sup>, где для интерпретации ФЭС пиридина применяется перфторэффект. В ФЭС перфторированных соединений  $\sigma$ -полосы испытывают сдвиг на несколько электронвольт по сравнению со спектром исходного соединения, а сдвиг  $\pi$ -полос в то же время значительно меньше. Это обстоятельство позволяет делать определенные выводы относительно последовательности полос в ФЭС исходного соединения. На основе того, что первая полоса в спектре пиридина при перфторировании испытывает сдвиг на 2,41 эВ в сторону высших энергий, делается заключение, что последовательность МО пиридина должна быть  $a_1(n)$ ,  $a_2(\pi)$ ,  $b_1(\pi)$  и первая полоса в ФЭС соответствует ионизации неподеленной пары азота.

Квантовохимические расчеты на разных уровнях с использованием теоремы Куупманса приводят все же к явно отличающемуся результату. Как наши расчеты по полуэмпирическому методу ППДП/2, так и неэмпирические расчеты Кимуры<sup>4</sup> на базисе 4-31G и расчеты SCF-МО на уровне двойной дзета<sup>5</sup> приводят к последовательности МО  $a_2(\pi)$ ,  $b_1(\pi)$ ,  $a_1(n)$  для пиридина. К настоящему времени нам неизвестны расчеты молекулы пиридина с выходом за пределы ограничений теоремы Куупманса.

ФЭС производных пиридина изучались довольно основательно, но в интерпретации спектров нет единогласия. При анализе ФЭС алкилпроизводных пиридина возникают в принципе те же проблемы, что и при интерпретации ФЭС самого пиридина<sup>4, 6, 7</sup>. ФЭС высокого разрешения фторзамещенных пиридинов интерпрети-

рованы в<sup>8</sup>, где исходят из предположения, что как и во фторбензолах, индукционное возмущение, вызванное фторзамещением, первого порядка и, следовательно, вызывает аддитивный сдвиг полосы азота в спектре. В работе<sup>9</sup> приводится ФЭС перфторпиридна. Хлорпроизводные изучены в работах<sup>2, 7, 10</sup>, ФЭС аминок- и цианозамещенных в<sup>11</sup>, а гидроксил- и метоксизамещенных в<sup>12</sup>.

Между IP валентных электронов неподеленных пар и энергией связи электронов внутренних оболочек этого же атома существует далекоидущая линейная зависимость. Видимо, хорошей корреляции между этими величинами можно ожидать в случае довольно четко выраженной локализации орбитали неподеленной пары. Такие зависимости использованы нами для определения полос, соответствующих неподеленным парам в ФЭС спиртов<sup>13</sup>, простых эфиров<sup>14</sup>, нитрилов<sup>15</sup>, аминов<sup>16</sup> и галоидсодержащих соединений<sup>1</sup>. Наклон этих прямых в пределах статистических погрешностей равен единице, что указывает на одинаковую чувствительность электронов валентных и внутренних оболочек к эффектам строения.

Что касается монозамещенных производных, то здесь можно также проследить, причем вполне однозначным образом, линейную зависимость между IP( $n_N$ ) валентных электронов неподеленной пары азота и энергией связи I<sub>v</sub> электронов азота. Оказывается, что α-, β-, и γ-замещенные попадают на параллельные прямые. При этом прямая для паразамещенных определена значительно лучше других и имеет наиболее широкий диапазон.

Регрессионный анализ данных из табл. I приводит к следующим зависимостям (использовались значения I<sub>v</sub> электронов азота<sup>\*</sup> из работы<sup>17</sup>):

4-X пиридины

$$IP(n_N) = -387.27(15.95) + 0.980(0.039)E_B(1sN) \quad (1)$$

$$r = 0.996; s = 0.05 \text{ эВ}; n = 7$$

\* Азоту кольца присваивается во всех случаях линия с наименьшей энергией связи в спектре ЭСХА.

### 3-X пиридины

$$IP(p_N) = -321.34(55.29) + 0.817(0.136)E_B(1sN) \quad (2)$$

$$r = 0.961; a = 0.10 \text{ эВ}; n = 5$$

### 2-X пиридины

$$IP(p_N) = -360.35(47.42) + 0.914(0.117)E_B(1sN) \quad (3)$$

$$r = 0.961; a = 0.12 \text{ эВ}; n = 7$$

где  $r$  — коэффициент корреляции,  $a$  — стандартное отклонение,  $n$  — число точек в выборке,  $x$  в скобках указаны стандартные погрешности регрессионных коэффициентов.





Все значения в табл. I взяты из опубликованных ФЭС, но интерпретация часто не совпадает с предложенной авторами оригинальной работы. Отнесение полос при данном подходе однозначное, если только энергии связи  $1s$ -электронов азота определены надежно и в предположении, что орбитали валентных электронов азота, образующих неподеленные пары, не слишком делокализованы. Разумеется, эти зависимости относятся лишь к монозамещенным пиридинам и, кроме того, не позволяют делать никаких выводов относительно последовательности МО самого пиридина.

На рис. I изображены прямые, соответствующие уравнениям (1) — (3). Обращает на себя внимание  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилзамещенные. В работе<sup>6</sup> первую полосу в ФЭС метилзамещенных пиридинов по аналогии с ФЭС пиридина рассматривают как состоящую из двух перекрывающихся полос. При этом вторая полоса является  $n$ -годовой (энергией 9,5 эВ<sup>6</sup> для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -замещенных). Кимура же интерпретирует эти полосы как одну<sup>9</sup>. Имея ввиду соблюдение вышеприведенных уравнений, явно следует отдать предпочтение первому подходу.

Для проверки интерпретации ФЭС весьма полезными оказываются линейные зависимости между различными параметрами, характеризующими центр ионизации. Известно<sup>1, 13-16</sup>, что IP неподеленных пар находятся в удовлетворительной линейной за-

Таблица I

Определенные на основе уравнений (I—3) и (4) и с учетом взаимодействия орбиталей значения  $\nu_{\text{N}}$  для пиридинов и некоторых родственных им соединений<sup>a</sup>

№ пп	Замещение	$\nu_{\text{N}}$	№ пп	Замещение	$\nu_{\text{N}}$
I.	H	9.66	21.	4-СMe	9.3
2.	2-Me	9.5	22.	2-CN	10.65
3.	4-Me	9.5	23.	3-CN	10.30
4.	2,5-Me <sub>2</sub>	8.80	24.	4-CN	10.44
5.	3,4-Me <sub>2</sub>	9.15	25.	2-NH <sub>2</sub>	9.57
6.	2,6-Me <sub>2</sub>	9.30	26.	3-NH <sub>2</sub>	9.47
7.	3,5-Me <sub>2</sub>	9.52	27.	4-NH <sub>2</sub>	9.20
8.	2,4,6-Me <sub>3</sub>	9.20	28.	4-NMe <sub>2</sub>	8.82
9.	4-t-Bu	9.45	29.		9.50
10.	2-F	10.37			
11.	3-F	10.09			
12.	F <sub>5</sub>	12.0	30.		9.16
13.	2-Cl	10.3			
14.	3-Cl	9.85	31.		10.3
15.	4-Cl	10.0			
16.	3,5-Cl <sub>2</sub>	10.26	32.		10.48
17.	Cl <sub>5</sub>	11.38			
18.	2-OH	10.08	33.	4-ONO	10.12
19.	3-OH	9.71			
20.	2-OMe	9.82			

a — все значения определены из ФЭС (зВ).

зисимости от сдвигов частот валентных OH-колебаний фенола при комплексообразовании в  $\text{CCl}_4$  с основаниями, содержащими атомы с неподеленными парами электронов. Такая зависимость наблюдается и для замещенных пиридинов в довольно широком

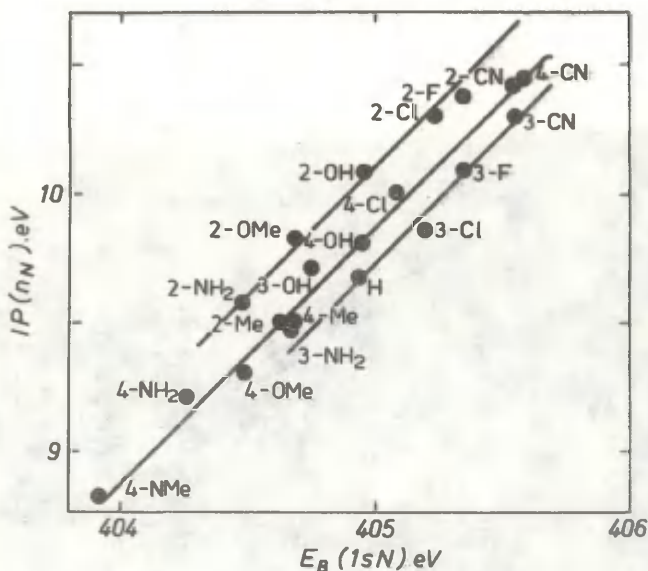


Рис. 1. Зависимость  $IP(n_N)$  неподеленной пары 2-, 3- и 4-замещенных пиридина от соответствующих энергий  $E_B(I_{1sN})$  связи  $1s$ -электронов.

диапазоне (см. рис. 2). В пределах статистических погрешностей заместители в разных позициях ложатся на одну единую прямую, которая описывается следующим уравнением:

$$IP(n_N) = 12.50(0.07) - 0.0061(0.0013)\Delta\nu_{\text{PHON}} \quad (4)$$

$$r = 0.994; s = 0.09 \text{ эВ}; n = 21$$

Аналогичная линейность соблюдается также между РА (средство к протону) и сдвигами фенола в растворе, что свидетельствует о близости механизмов, определяющих основность в газовой фазе и в растворе. Зависимость между IP и сдвигами фенола в растворе позволяет сделать некоторые заключения о положении в ЭЭС полос неподеленных пар азота в тех соединениях, для кото-



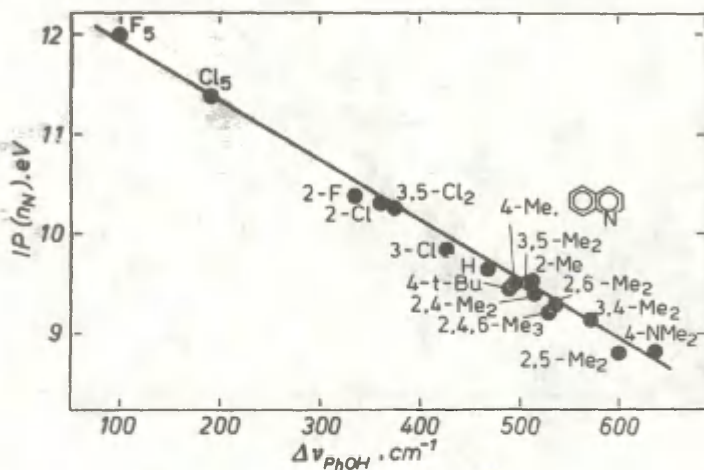


Рис. 2. Зависимость  $IP(n_N)$  неподеленных пар производных пиридина от соответствующих сдвигов валентных колебаний гидроксильной группы фенола при комплексообразовании в среде  $CCl_4$ .

рых энергии связи  $I_v$  -электронов, определенных в ЭСХА эксперименте, неизвестны. Значения  $IP(n_N)$  определенные нами из указанной зависимости, включены также в табл. I. Используя для сдвига фенола в растворе  $CCl_4$  значение  $486 \text{ см}^{-1}$  из работы<sup>18</sup>, получим по уравнению (4) для  $\beta$ -метилпиридина  $IP(n_N) = 9.6 \text{ эВ}$ .

Из приведенной зависимости (4) следует, в частности, что последовательность  $MO^9$ , вычисленная полуэмпирическим методом  $NAM/3$   $3a_2(\pi)$ ,  $5b_1(\pi)$ ,  $18a_1(n)$  для пентафторпиридина действительно соблюдается. Анализ ФЭС этого соединения

проведен в ряде работ<sup>2, 3, 9</sup>. В работе<sup>9</sup> получен ФЭС очень высокого разрешения, из которого определяется для полосы неподеленной пары азота значение вертикального потенциала ионизации 12.0 эВ. Для пентахлорпиридина также снят ФЭС, но детальный анализ спектра отсутствует. На основе зависимости (4) в настоящей работе ионизация неподеленной пары азота отнесена к полосе в ФЭС с вертикальным потенциалом ионизации 11.83 эВ.

Хотя аналогичная зависимость для аминов определена на весьма скудном материале<sup>16</sup>, заметно, что в пределах статистических погрешностей наклон прямой для последних вполне сравним с наклоном прямой для пиридинов. Это указывает на приблизительно одинаковую чувствительность сдвигов фенола этих классов соединений к изменению IP. При этом следует отметить, что прямая для пиридинов приблизительно на 1.5 эВ выше по шкале IP, чем соответствующая прямая для алифатических аминов (см. работу<sup>16</sup>).

Известно, что зависимостям IP неподеленной пары кислорода от сдвига фенола в случае спиртов и простых эфиров соответствуют параллельные прямые, причем точка воды на них не попадает<sup>13, 14</sup>. Замещенные пиридины, наоборот, образуют единую прямую и точка для пиридина не отклоняется. Видимо, это связано с присутствием ароматического кольца в пиридинах.

Авторами работы<sup>19</sup> установлено, что между основностью в газовой фазе и энергией связи  $1s$ -электронов остова существует корреляция (см. также<sup>20</sup>). В работе<sup>21</sup> проведен неэмпирический расчет  $\beta$ - и  $\gamma$ -замещенных пиридинов на минимальном базисе STO-3G. Вычисленные энергии MO неподеленных пар азота 2I пиридина находятся в хорошей корреляции с экспериментальными значениями PA этих соединений, причем зависимости для мета- и паразамещенных производных статистически неразличимы.

Как показано нами<sup>19, 20</sup>, для различных классов соединений существует линейная зависимость между экспериментальными PA и IP, определенных из ФЭС, если центр фотомонизации совпадает с центром основности соединения.

Наиболее полная компиляция данных по РА для замещенных пиридинов приведена в книге<sup>22</sup>. Результаты, полученные разными авторами для этих соединений, отличаются, причем отклонения от значений, приведенных в книге, доходят до 1.5 ккал/моль.

Статистическая обработка данных по методу наименьших квадратов (использовались данные из работ<sup>23--26</sup>, которые все были нами стандартизованы относительно величины РА = 207 ккал/моль для аммиака (см. также работу<sup>20</sup>)) приводит к линейным зависимостям (5)–(7) для мета-, орто- и паразамененных производных (см. также рис. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что наклоны прямых в пределах стандартных погрешностей совпадают.

а)  $\beta$ -производные:

$$РА = -15.18(1.50)IP(n_N) + 368.0(14.6) \quad (5)$$

$$r = 0.981; \quad s = 1.4 \text{ ккал/моль}, \quad n = 6$$

б)  $\alpha$ -производные:

$$РА = -16.14(1.32)IP(n_N) + 380.5(13.1) \quad (6)$$

$$r = 0.984, \quad s = 1,5 \text{ ккал/моль}, \quad n = 7$$

в)  $\gamma$ -производные:

$$РА = -15.50(0.25)IP(n_N) + 374.1(2.5) \quad (7)$$

$$r = 0.999; \quad s = 0.4 \text{ ккал/моль}; \quad n = 9$$

Точка для самого пиридина, скорее всего, попадает на одну прямую с 3-замещенными производными.

Как и на рис. 1, бросается в глаза разброс точек метилзамещенных производных. Очевидно, значения  $IP(n_N)$  для этих соединений установлены не совсем точно, что, по всей вероятности, вызвано трудностями разделения перекрывающихся полос в ЭЭС, на что было обращено внимание уже выше. В случае 3,5-диметилзамещенного пиридина возникает некоторое противоречие между интерпретацией на основе уравнений (4) и (5). Из

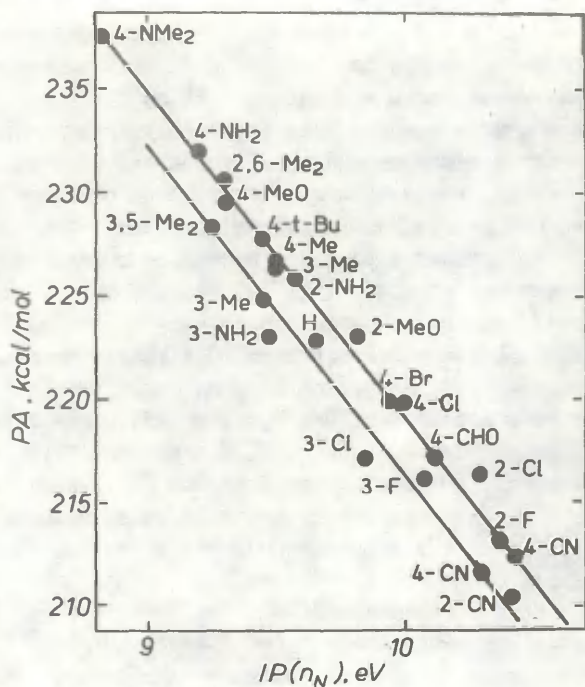


Рис. 3. Зависимость средств к протону производных пиридина от соответствующих  $IP(n_N)$  неподеленной пары центра протонирования.

ЭЭС<sup>7</sup> энергии двух первых полос определены 9.25 эВ и 9.52 эВ, причем авторами оригинальной статьи идентифицируется вторая полоса как соответствующая ионизации неподеленной пары азота

кольца. Это вполне логично, так как для остальных производных с замещением в мета положении именно эта полоса возникает вследствие ионизации азота. Уравнению (4) это значение удовлетворяет также лучше, чем IP первой полосы. Но уравнение (5) с учетом  $PA = 228.3$  ккал/моль<sup>23</sup> для 3,5-диметилзамещенного пиридина приводит для энергии ионизации неподеленной пары электронов азота к значению 9.25 эВ.

Учитывая статистическую достоверность уравнения (5) и пределы возможных экспериментальных ошибок определения PA, приходим к выводу, что вторая полоса не может отражать ионизацию азота. Следовательно, мы должны допустить, что сдвиг фенола этого соединения в растворе несколько занижен по сравнению со значением  $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$  ( $511 \text{ см}^{-1}$  из работы<sup>18</sup>), которое использовалось нами в настоящей работе. Для окончательного решения вопроса о последовательности MO в указанном соединении потребовалось бы измерение энергии связи  $1s$ -электронов азота в этом соединении. Для 2,6-диметилзамещенного производного пиридина значение  $PA = 230.8$  ккал/моль<sup>23</sup> удовлетворяет зависимости (6) лучше, чем значение 229.1 ккал/моль, приведенное в<sup>22</sup>. Для парааминопиридина наиболее приемлемое на основе уравнения (7) значение сродства к протону  $PA = 232$  ккал/моль<sup>24</sup>.

Как и в случае зависимости (3) (см. рис. 1), отклоняется точка для  $\alpha$ -цианопиридина от зависимости (6), что указывает на несколько заниженное значение  $IP(n_N)$  этого соединения.

Представляется, что применение комплексного подхода к интерпретации ФЭС с учетом всех имеющихся данных по электронному строению рассматриваемых соединений часто позволяет с достаточной достоверностью сделать однозначный выбор между возможными интерпретациями полос ФЭС.

#### Литература

1. У.Х. Мёльдер, И.А. Коппель, этот журнал, **20**, 474 (1983).
2. D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy. A Handbook of the 584 Å Spectra*, Wiley-Interscience, London, 1970.

3. C.R. Brundle, M.B. Robin, N.A. Kueblev, J. Am. Chem. Soc. 94, 1466 (1972).
4. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules, Japan Scientific Soc. Press, Tokyo, Halsted Press, New York, 1981.
5. A. Hinchliffe, J. Molec. Struct., 41, 159(1977).
6. E. Heilbronner, V. Hornung, F.H. Pinkerton, S.F. Thames, Helv. Chim. Acta, 55, 289(1972).
7. R.G. Ramsey, F.A. Walker, J. Am. Chem. Soc., 96, 3314(1974)
8. G.H. King, J.N. Murrell, R.J. Suffolk, J.C.S. Dalton Trans., 564(1972).
9. L. Asbrink, A. Svensson, W. von Niessen, G. Bieri, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 24, 293( 1981).
10. J.P. Maier, J.F. Muller, Tetrahedron Lett., 2987(1974).
11. T. Kobayashi, S. Nagakura, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 4, 207(1974).
12. M.J. Cook, S. El-Abbady, A.R. Katritzky, et al., J.C.S. Perkin Trans. II, 1652 (1977).
13. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер, этот журнал, 20, 45 (1983).
14. У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер, И.А. Коппель, этот журнал, 20, 204 (1983).
15. У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер, И.А. Коппель, этот журнал, 20, 226 (1983).
16. У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер, И.А. Коппель, этот журнал, 20, 349 (1983).
17. R.S. Brown, A. Tse, Can. J. Chem., 58, 694(1980).
18. Приведенное значение представляет собой арифметическое среднее из величин  $\Delta \nu_{\text{PhOH}} = 491 \text{ cm}^{-1}$  (Т. Gramstad, Acta Chem. Scand., 16, 807(1962)) и  $481 \text{ cm}^{-1}$  (А.М. Dieckx, P. Huyskens, T. Zeegers-Huyskens, J. Chim. Phys., 62, 336(1965)).
19. J.M. Buschek, F.S. Jørgensen, R.S. Brown, J. Am. Chem. Soc., 104, 5019(1982).
20. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер, этот журнал, 17, 460 (1980).

20. И.А. Коммель, У.Х. Мёльдер, Р.И. Пиквер, этот журнал, 17, 480 (1980).
21. J. Catalan, O. M<sup>o</sup>, P. P<sup>e</sup>res, M. Y<sup>a</sup>ñez, J. Am. Chem. Soc., 101, 6520(1979).
22. Gas Phase Ion Chemistry, M. Bowers, Ed., vol. 2, Acad. Press, New York, 1979.
23. D.A. Aue, A.M. Webb, M.T. Bowers, C.L. Liotta, C.J. Alexander, A.D. Hopkins, Jr., J. Am. Chem. Soc., 98, 854 (1976).
24. H.M. Webb, Ph. D. Thesis, University of California, Santa Barbara, 1978.
25. E.M. Arnett, B. Chawla, L. Bell, M. Taagepera, W.J. Hehre, R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 99, 5729(1977).
26. B.W. Taft, J.P. Wolf, J.L. Beauchamp, G. Scorrano, E.M. Arnett, *ibid.*, 100, 1240(1978).

УДК 541.12.038.2 + 543.42.25

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ПРОТОНОВ ОН-ГРУППЫ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ  
АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ С АПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

И.А. Коппель, В.А. Эйбер, У.Х. Мёльдер

Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского  
госуниверситета, 202400 Тарту, Эст. ССР

Поступило 12 декабря 1983 г.

Измерены химические сдвиги протонов ОН-группы в бинарных смесях алифатических спиртов различного строения с некоторыми апротонными растворителями (ДМСО, ацетон, триэтиламин, тетрагидрофуран, пиридин, диметилформамид).

Установлено, что во всех указанных системах (за исключением смесей спирт — пиридин) химический сдвиг протона ОН-группы метанола, этанола,  $(\text{CH}_3)_2\text{СНОН}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{СОН}$  изменяется монотонно, в зависимости от состава бинарного растворителя, повышаясь (сдвиг в сторону более слабого поля) с увеличением содержания спирта. В системе пиридин — спирт, а также в смесях других апротонных растворителей с некоторыми неассоциированными спиртами, содержащими сильноэлектроотрицательные заместители, напр.  $(\text{CF}_3)_3\text{СОН}$ , наблюдается противоположная тенденция.

Показано, что химические сдвиги протона ОН-группы спирта при значительном разбавлении ( $\nu_{\text{ОН}} = 0.1$ ) последнего апротонным компонентом находятся с приближенной линейной зависимости от  $\delta^{\text{H}}$ -константы спиртового радикала R. Чувствительность



указанных сдвигов относительно эффектов строения спирта несколько меняется в зависимости от природы апротонного компонента бинарной системы.

Влияние природы и состава бинарных смесей алифатических спиртов с неполярными или диполярными апротонными растворителями на скорость различных химических реакций изучалось многократно как в нашей лаборатории<sup>1--7</sup>, так и многими другими исследователями<sup>7--13</sup>. Исследовано также влияние смешанных растворителей этого типа на сольватохромные сдвиги максимумов поглощения некоторых индикаторов брутто-полярности растворителей  $\epsilon_p$ ,  $z$  и др.)<sup>14, 15</sup>.

Довольно обстоятельно изучались и такие свойства указанных бинарных систем, которые независимы от свойств растворенного вещества и характеризуют только данный смешанный растворитель как таковой.

Сюда относятся измерения диэлектрической проницаемости и показателя преломления смесей спиртов с аполярными и диполярными апротонными растворителями, изучение вязкости, теплот смешения и др. свойств указанных систем<sup>16--20</sup>.

В некоторых работах в качестве такой собственной брутто-характеристики систем типа спирт — апротонный растворитель измерены химические сдвиги протона гидроксильной группы спирта при разбавлении последнего неполярным или диполярным апротонным компонентом. В частности, изучались смеси метанола с  $CCl_4$ <sup>21, 22</sup>, метанола<sup>23</sup>, *н*-гексанола<sup>24</sup>, трет.- $C_4H_9OH$ <sup>25</sup>,  $[(CH_3)_3C]_2COH$ <sup>25</sup> и  $(CH_3)(C_2H_5)_2COH$ <sup>25</sup> с ДМСО и т.д. В работе<sup>26</sup> предложено использовать химические сдвиги протона OH-группы многих спиртов в разбавленных растворах в среде ДМСО для аналитических целей. Найдено также<sup>25</sup>, что направление смещения химического сдвига протона OH-группы спирта разбавлением последнего диметилсульфоксидом зависит существенно от природы спирта.

Относительно мало внимания уделено, однако, изучению варьирования электроноакцепторных свойств спиртового радикала, изменению донорных свойств апротонного компонента и проведению систематических исследований влияния существенного

изменения соотношений донорного и акцепторного компонент бинарной системы. Некоторые из указанных проблем были рассмотрены и в настоящей работе.

В частности, с целью определения некоей эмпирической брутто-характеристики состояния протона ОН-группы спирта в двухкомпонентных средах с апротонными растворителями в зависимости от состава и химической природы компонент, нами измерены химические сдвиги указанного протона со следующими партнерами при варьировании содержания спирта от  $\eta_{\text{ROH}} \leq 0.1$  до  $\eta_{\text{ROH}} = 1.0$ : ДМСО, ацетон, триэтиламин, пиридин, диметилформамид. Далее изучалось влияние электронного строения спиртового радикала на химические сдвиги гидроксильного протона при большом разбавлении спирта в среде апротонного растворителя. При этом включались как спирты с алкильными, так и электроотрицательными группами.

#### Экспериментальная часть

Апротонные растворители (ДМСО, ацетон, пиридин, тетрагидрофуран, диметил-формамид, триэтиламин) очищались и обезвоживались по стандартным методикам<sup>27, 28</sup>. Алифатические спирты ( $n = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, \text{C}_4\text{H}_9, (\text{CH}_3)_3\text{C}, (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{п-C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ) также подвергались стандартной обработке с целью обезвоживания и очистки.  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}, (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$  использовались без дополнительной очистки.  $\text{HC} = \text{CCH}_2\text{OH}$  очищался перегонкой.

Спектры протонного магнитного резонанса изучаемых систем сняты при комнатной температуре на спектрометре TESLA BS 487B при рабочей частоте 80 МГц относительно внутреннего этанола — тетраметилсилана. При анализе спектров использовалась ЭВМ ЕС-1022. В случае ЯМР спектров абсолютизированных спиртов происходит спин-спиновое расщепление сигнала протона гидроксильной группы в мультиплет, который для метанола состоит из 4 пиков (1 : 2 : 2 : 1), для остальных первичных спиртов из триплета (1 : 2 : 1), для вторичных спиртов из дублета (1 : 1) и для третичных спиртов из синглета.

В случае мультиплетного сигнала ОН-протона химический сдвиг последнего был определен как взвешенная усредненная величина из химических сдвигов (частот) отдельных линий мультиплета (с учетом их статистического веса, т.е. вырожденности).

Для смесей четырех спиртов (метанол, этанол,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ) с ДМСО, ацетоном, триэтиламино и пиридином изучалась зависимость химического сдвига гидроксильного протона от состава бинарной системы во всем интервале изменения соотношений компонентов (вплоть до  $N_{\text{ROH}} = 0.05$ ). В полном диапазоне изменения соотношений компонент изучались и смеси ДМФ с метанолом и трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . Для остальных спиртов соответствующие химические сдвиги измерены при зафиксированной молярной доле спирта  $N_{\text{ROH}} = 0.1$ . Результаты измерений приведены в табл. I и 2.

Таблица I

Химические сдвиги (в Гц) протона гидроксильной группы спирта в его бинарных смесях с апротонными растворителями. Внутренний эталон — тетраметилсилан, рабочая частота 80 мГц

$N_{\text{ROH}}$	DMSO				$\text{Me}_2\text{CO}$			
	MeOH	EtOH	i-PrOH	t-BuOH	MeOH	EtOH	i-PrOH	t-BuOH
0.1	327 <sup>a</sup>	349 <sup>a</sup>	348 <sup>a</sup>	333 <sup>a</sup>	277	287	285	281
0.2	327	349	348	333	291	300	296	287
0.3	327	349	348	333	309	318	318	293
0.4	327	349	348	333	325	336	337	300
0.5	330	-	-	-	333	357	348	309
0.6	333	354	353	338	340	374	362	322
0.7	-	-	-	-	353	385	376	335
0.8	358	381	378	352	368	398	389	352
0.9	-	-	-	-	381	413	406	364
1.0	396	428	422	378	396	428	422	378

Продолжение таблицы I

N <sub>ROH</sub>	DMF		Et <sub>3</sub> N				O <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sup>δ</sup>		
	MeOH	t-BuOH	MeOH	EtOH	1-PrOH	t-BuOH	MeOH	1-PrOH	t-BuOH
0.1	330	336	283	351	340	298	437	459	438
0.2	332	338	318	376	369	327	447	457	432
0.3	336	339	341	382	384	336	444	453	427
0.4	342	341	362	400	391	347	441	449	421
0.5	350	345	381	407	399	353	436	445	418
0.6	356	350	396	415	407	360	429	439	413
0.7	-	-	400	420	413	365	425	436	408
0.8	370	364	403	424	419	373	421	430	402
0.9	-	-	400	426	420	376	412	426	394
1.0	396	378	396	428	422	378	396	422	378

а -- См. также работу<sup>26</sup>.

б -- для C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH происходит значительное расширение линии.

Таблица 2

Химические сдвиги протона гидроксильной группы алифатических спиртов HOH в апротонных растворителях (N<sub>ROH</sub> = = 0.1). Химические сдвиги даны в герцах относительно внутреннего эталона-тетраметилсилана. Рабочая частота спектрометра -- 80 мГц

№ ш	R	δ <sub>1HO</sub>				
		Me <sub>2</sub> SO	Me <sub>2</sub> CO	Et <sub>3</sub> N	TMF	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
I	2	3	4	5	6	7
1.	H	270 <sup>a</sup>	-	-	-	-
2.	CH <sub>3</sub>	327 <sup>b</sup>	277	283	-	437

I	2	3	4	5	6	7
3.	$C_2H_5$	349 <sup>б</sup>	287	35I	-	459
4.	$C_3H_7$	353	288	354	-	464
5.	$(OH_3)_2OH$	348 <sup>б</sup>	285	340	-	459
6.	$C_4H_9$	348.2	287	34I	-	457
7.	$(OH_3)_2OHCH_2$	352	288	35I	-	462
8.	$(OH_3)_3O$	333 <sup>б</sup>	28I	298	-	438
9.	$C_5H_{11}$	356.7	286	334	-	456
10.	$C_6H_5OH_2$	4I2 <sup>б</sup>	356	462	367	
II.	$(C_6H_5)_2OH$	462	387	502	394	
12.	$(C_6H_5)_3O$	5I7	428	542	438	
13.	$HO-COH_2$	4I5	332	443	350	
14.	$CF_3OH_2$	484	434	523	4I2	
15.	$OOI_3OH_2$	546	464	592	472	
16.	$(OF_3)_3O$	833	742	8I9	737	
17.	$C_6H_5$	740 <sup>а</sup>	-	-	-	
18.	$C_6H_{13}$	345.6				
19.	$C_7H_{15}$	345				
20.	$C_8H_{17}$	344				
2I.	$C_9H_{19}$	343.6				
22.	$C_{10}H_{21}$	343.2				

а -- из работы<sup>26</sup>

б -- см. также работу<sup>26</sup>

#### Обсуждение результатов

В случае смесей тетрагидрофурана (ТГФ) с алкилзамещенными спиртами не оказалось возможным определить химические сдвиги протона гидроксильной группы, поскольку в этом же участке спектра находятся и сигналы от протонов ТГФ. По аналогичной причине не удалось измерить и химические сдвиги протона OH-группы спиртов с электроотрицательными заместите-

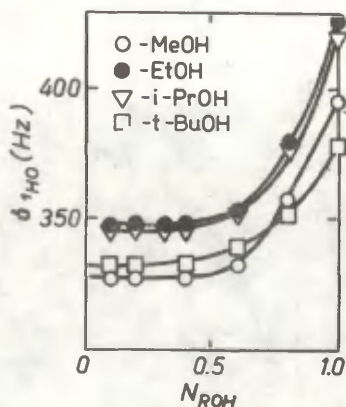


Рис. 1. Зависимость химических сдвигов протона гидроксильной группы спирта  $\delta_{H_{OH}}$  в бинарных системах ДМСО-спирт от молярной доли последнего.

лами в среде пиридина.

В ряде случаев взаимодействие спирта и апротонного компонента ответственно за некоторые качественные изменения в спектре, свойственного чистому спирту. Так, для системы ДМСО-этанол при избытке ДМСО проявляется дополнительный дублет в спектре протонов  $CH_2$ -группы этанола.

ЯМР-спектр протонов метанола принадлежит к  $A_3X$  группе и состоит из 6 пиков. Однако при значительном разбавлении в этаноне ( $N_{ROH} = 0.05$ ) он превращается в спектр типа  $A_3B$ , а начиная с  $N_{ROH} < 0.03$  состоит из единственного пика.

Наши измерения вновь подтвердили вывод<sup>25</sup>, что химсдвиги гидроксильного протона стерически незатрудненных алифатических алкилзамещенных спиртов смещаются, как правило, при разбавлении последних апротонным компонентом в сторону большего поля (см. рис. 1--6, исключением является система пиридин--спирт). Однако, оказывается, что спиртам с сильно электроотрицательными заместителями характерна противоположная тенденция -- при постепенном разбавлении такого спирта в ДМСО наблюдается сдвиг сигнала  $OH$ -протона в сторону более слабого поля, что напоминает поведение стерически весьма затруднен-

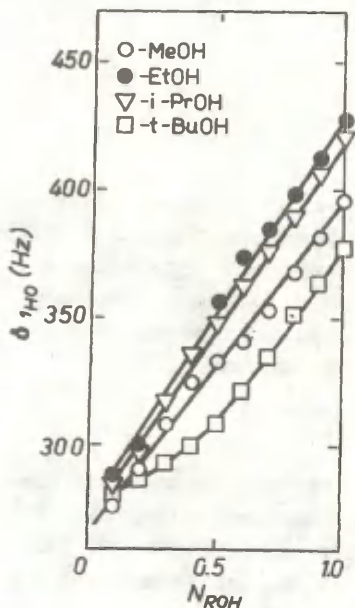


Рис. 2. Зависимость химических сдвигов протона гидроксильной группы спирта  $\delta_{\text{H}_{1\text{OH}}}$  в бинарных системах ацетон-спирт от молярной доли последнего.

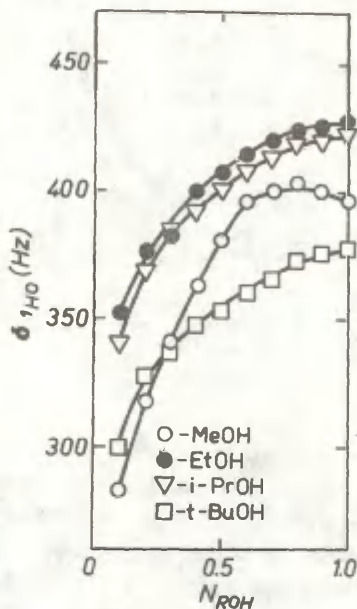


Рис. 3. Зависимость химических сдвигов протона гидроксильной группы спирта  $\delta_{\text{H}_{1\text{OH}}}$  в бинарных системах триэтиламин-спирт от молярной доли последнего.

ных и поэтому слабо ассоциированных алкилзамещенных спиртов типа  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{CNOH}$ <sup>25</sup>. По аналогии можно думать, что "аномальное" поведение спиртов с электроотрицательными заместителями скорее всего также связано с их слабовыраженной автоассоциацией. Такой вывод подтверждается и данными<sup>29</sup> ИК-спек-

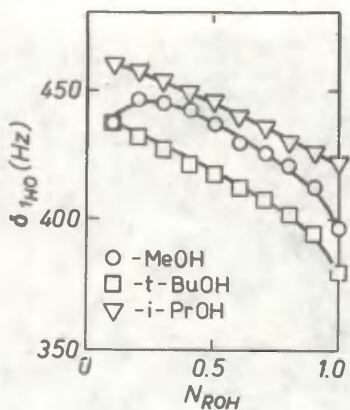


Рис. 4. Зависимость химических сдвигов протона гидроксильной группы спирта  $\delta_{1HO}$  в бинарных системах пиридин-спирт от молярной доли последнего.

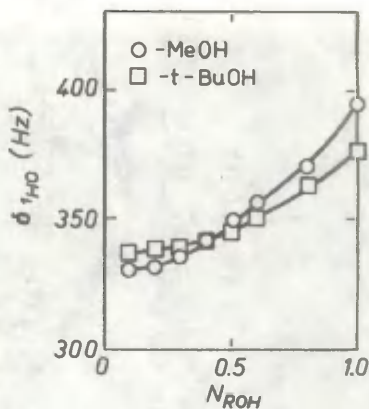


Рис. 5. Зависимость химических сдвигов протона гидроксильной группы спирта  $\delta_{1HO}$  в бинарных системах ДМСО-спирт от молярной доли последнего.

троскопии, которые позволяют заключить, что, например, чистый  $(CF_3)_3COH$  практически не ассоциирован.

Что касается характера зависимости химических сдвигов протона  $OH$ -группы спирта от концентрации и природы компонентов, то ясно, что между различными системами имеются значительные различия.

В частности, обращает на себя внимание практическое постоянство химического сдвига протона  $OH$ -группы спирта (см. рис. 1) при более низких молярных долях последнего ( $N_{ROH} \leq 0,4-0,5$ ) в системах ДМСО-спирт. Сказанное верно и для спир-



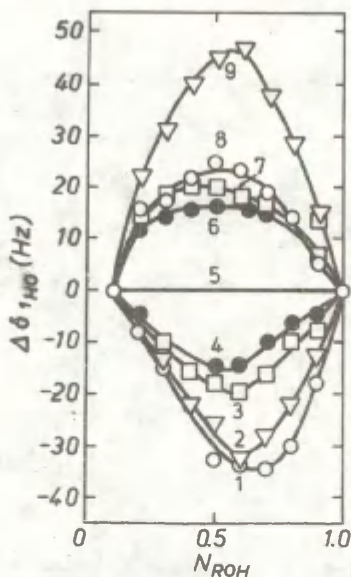


Рис. 6. Зависимость отклонений от молярнодолевой аддитивности химических сдвигов протона гидроксильной группы спирта  $\Delta\delta_{1HO}$  от молярной доли  $N_{ROH}$  для следующих бинарных систем спирт-апротонный растворитель: 1 -- ДМСО- $C_2H_5OH$ , 2 -- ДМСО- $CH_3OH$ , 3 -- ДМСО- $(CH_3)_3COH$ , 4 --  $(CH_3)_2CO-(CH_3)_3COH$ ; 5 --  $(CH_3)_2CO-C_2H_5OH$ ,  $(CH_3)_2CO-CH_3OH$ ,  $(CH_3)_2CO-(CH_3)_2CHOH$ , пиридин- $(CH_3)_2CHOH$  ( $\Delta\delta_{1HO} = 0$ ); 6 -- пиридин- $CH_3OH$ ; 7 --  $(C_2H_5)_3N-(CH_3)_3COH$ ; 8 --  $(C_2H_5)_3N-C_2H_5OH$ ; 9 --  $(C_2H_5)_3N-CH_3OH$ .

тов с электроотрицательными заместителями\*. Близкое к этому поведению наблюдается (ср. рис. 1 и 5) и для систем ДМСО-спирт. Изучение отклонений  $\Delta\delta_{1\text{HO}}$  указанных химических сдвигов от величин, предсказанных на основе их молярнодолевой аддитивности показывает (см. рис. 6), что для систем ДМСО-спирт максимальные значения указанных параметров относятся к  $N_{\text{ROH}} \approx 0.6-0.7$ , т.е. к системе, где на одну молекулу ДМСО приходится примерно 2 молекулы спирта. Наибольшие отклонения свойственны этанолу, наименьшие — трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .

Что касается зависимости величин химических сдвигов различных по своей природе алифатических спиртов в их разбавленных ( $N_{\text{ROH}} = 0.1$ ) растворах в ДМСО, то наблюдается несколько аномальная очередность ROH на графике  $\delta_{1\text{HO}}$ -n где n — число углеродных атомов в молекуле спирта с нормальным строением (рис. 7).

Как видно из табл. I и рис. I--5, сдвиги протонов OH-группы  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  для всех изученных систем меньше, чем, например, сдвиги для более высших спиртов.

Относительно слабо меняются химические сдвиги  $\delta_{1\text{HO}}$  для систем триэтиламин-спирт при  $N_{\text{ROH}} \geq 0.6$  и пиридин-спирт (для  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  при  $N_{\text{ROH}} \leq 0.5$ ). При этом последней системе характерны наибольшие абсолютные значения  $\delta_{1\text{HO}}$  и сдвиги сигнала протона с разбавлением в сторону меньшего поля\*\*.

Система ацетон-спирт практически лишена участков относительного постоянства величин  $\delta_{1\text{HO}}$ . При этом, для  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и

\* Найдено<sup>30</sup> также, что в разбавленных растворах воды в ДМСО ( $0.002 \leq N_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.1$ ) величина  $\delta_{1\text{HO}}$  практически не меняется. Относительно незначительно эта величина варьируется и при значительном разбавлении в водных ацетоне,  $\text{CH}_3\text{CN}$  ТФ и т.д.

\*\* Указанные аномалии, видимо, объясняются осложняющим влиянием магнитной анизотропии молекул пиридина на резонансную частоту протона OH-группы.

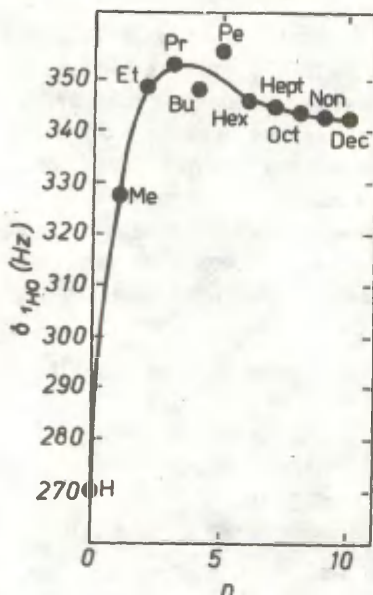


Рис. 7. Зависимость  $\delta_{1HO}$  для спиртов нормального строения от числа углеродных атомов в среде ДМСО при  $N_{ROH} = 0.1$ . Точка для  $n=0$  соответствует воде.

$(CH_3)_2CHOH$  зависимость последней величины от  $N_{ROH}$  является практически линейной, а для  $CH_3OH$  и трет.- $C_4H_9OH$  наблюдаются лишь незначительные отклонения от аддитивности.

Интересно изучить влияние природы и концентрации как спирта, так и апротонного компонента на поведение отклонений химических сдвигов  $\delta_{1HO}$  от их аддитивных значений.

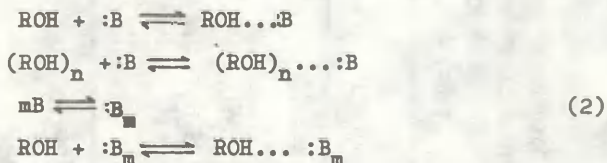
Из рис. 8 видно, что существенно меняются как величина  $\Delta\delta_{1HO}$ , так и ее знак. Положительные отклонения характерны всем изученным системам, за исключением смесей спиртов с ДМСО и ДМФ, а также системы ацетон-трет.- $C_4H_9OH$ . Аддитивность соблюдается ( $\Delta\delta_{1HO} \approx 0$ ) для систем ацетона с  $CH_3OH$ ,  $(CH_3)_2CHOH$  и  $C_2H_5OH$  и для смеси пиридина с  $(CH_3)_2CHOH$ .

В отличие от систем ДМСО-спирт и ДМФ-спирт смесям аминов ( $C_2H_5)_3N$  и  $C_5H_5N$  характерно появление максимальных отклонений от аддитивности при эквимолярном соотношении основания и спирта. То же самое относится и к системе ацетат-трет.- $C_4H_9OH$ .

Представляется несомненным, что в случае изученных нами бинарных систем величина химического сдвига гидроксильного протона является комплексной брутто-величиной, носящей главным образом информацию о двух конкурирующих друг с другом процессах -- автоассоциации молекул спирта друг с другом по схеме:



и о комплексообразовании (гетероассоциации) мономерных молекул или полимерных агрегатов спиртов с апротонным (основным) компонентом смешанного растворителя: В, который тоже может присутствовать либо в виде мономеров, либо в виде их агрегатов:



и т.д.

Базируясь на результатах как настоящего исследования, так и литературных источников<sup>25</sup>, приходится, видимо, считать, что самоассоциация алкилзамещенных спиртов ведет к сдвигу сигнала гидроксильного протона в сторону более слабого поля, а взаимодействие типа спирт-основание-в обратную сторону.

На основе имеющегося экспериментального материала количественное описание зависимости  $\delta_{1_{HO}}$  от природы и состава взаимодействующей системы не представляется пока возможным. Интересно изучать и зависимость величин  $\delta_{1_{HO}}$  от варьирова-

Таблица 3

Результаты корреляционной обработки по уравнениям (3) и (4) данных со химическим сдвигом гидроксильного протона спиртов РСН в разбавленных растворах ( $\eta_{\text{РСН}} = 0.1$ ) в апротонных растворителях. Сохранена нумерация заместителей, использованная в табл. 2.

Среда	Заместители									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. Me <sub>2</sub> SO			a (a')	b (b')	c	R	в	в%	п	
			376.5 (8.1)	176.9 (3.0)	-	0.999	8.0	1.6	II	3--11, 15, 16
			372.1 (7.6)	176.5 (2.7)	0.274 (0.114)	0.997	7.1	1.4	I2	3-12, 16, 16
		320.8 (15.8)	-	2.72 (0.22)	0.971	15.1	7.9	II	2-12	
2. Me <sub>2</sub> CO			312.3 (7.3)	165.5 (2.7)	-	0.999	7.3	1.6	I2	3-12, 15, 16
			308.4 (10.8)	163.2 (3.8)	0.135 (0.154)	0.993	10.2	2.2	I3	3-12, 14-16
			360.9 (30.1)	182.3 (10.8)	-	0.981	29.9	5.7	I3	3-12, 14-16
3. Et <sub>2</sub> N			362.4 (25.4)	178.7 (8.7)	0.958 (0.363)	0.971	24.1	4.6	I3	3-12, 14-16

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	355,7 (13,7)	174,9 (4,9)	0,972 (0,197)	0,992	13,0	1,9	II	3--9, 14, 16	II, 12,
4. ТТФ	326,8 (4,9)	159,1 (2,3)	-	0,990	4,3	1,2	5	10-12, 15, 16	
	328,2 (7,4)	157,8 (8,1)	-0,028 (0,119)	0,998	5,2	1,4	5	10-12, 15, 16	

\* Для корреляции использовались  $\sigma^*$ -константы из источника 35, молекулярные рефракции заимствованы из 36; в графах 3--5 под регрессионными коэффициентами указаны их погрешности;  $\sigma$  -- стандартное отклонение,  $\sigma\%$  =  $(\sigma/\Delta b_{\max}) \cdot 100$ , где  $\Delta b_{\max}$  -- диапазон изменения  $\sigma_{1,10}$ ; R -- коэффициент корреляции, n -- число точек. Тире в графах 4 и 5 означает, что данный член не был включен в уравнение (4).

чия строения молекулы спирта при прочих фиксированных условиях (постоянный основной компонент, закрепленная, по возможности более низкая концентрация спирта и т.д.). Этим условиям в определенной мере удовлетворяют данные из табл. 2, где представлены величины  $\delta_{1_{\text{HO}}}$  для ряда замещенных спиртов в относительно разбавленных растворах ( $N_{\text{ROH}} = 0.1$ ) в среде ДМСО.

Результаты статистической обработки данных в координатах простого однопараметрового уравнения Тафта в виде

$$\delta_{1_{\text{HO}}} = a + b\sigma_{\text{R}}^* \quad (3)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные, а  $\sigma_{\text{R}}^*$  — индукционная константа спиртового радикала  $\text{R}$  представлены в табл. 3.

Видно, что для всех изученных систем: повышение электроотрицательности радикала  $\text{R}$  ведет к повышению химического сдвига гидроксильного протона (сдвиг в сторону меньшего поля). В пользу такой тенденции говорят и результаты неэмпирических квантовохимических расчетов<sup>31</sup> (STO-3G базис) формальных Малликеновских заселенностей в молекулах спиртов, которые показывают, что с увеличением электроотрицательности радикала  $\text{R}$  (переход от алкилзамещенных производных к перфторированным спиртам) положительный заряд  $q_{\text{H}}$  на водородном атоме  $\text{OH}$ -группы постепенно увеличивается, чему должно и сопутствовать уменьшение экранирования указанного атома (см. рис. 8).

К такому же выводу приводит сопоставление вычисленного<sup>31</sup> вышеуказанным методом заряда  $q_{\text{H}}$  на атоме водорода гидроксильной группы спирта в его моногидратах типа  $\text{ROH} \dots \text{OH}_2$ . В данном случае вследствие координации при образовании водородной связи между электрофилом  $\text{ROH}$  и донором свободной электронной пары ( $\text{OH}_2$ ) положительный заряд  $q_{\text{H}}$  увеличивается из-за переноса заряда для всех спиртов и общий параллелизм между  $q_{\text{R}}$  и  $\delta_{1_{\text{HO}}}$  сохраняется. Влияние природы апротонного растворителя отражено в некотором, довольно слабом изменении постоянных  $a$  и  $b$ . Включение фактора поляризуемости  $\Delta R$  в

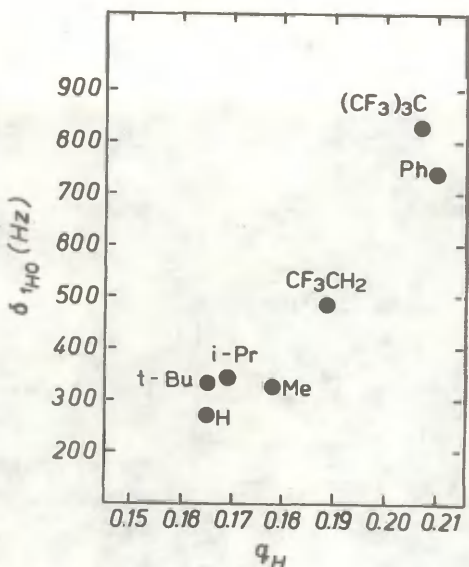


Рис. 8. Зависимость химических сдвигов гидроксильного протона спирта ROH в среде ДМСО ( $\eta_{ROH} = 0.1$ ) от формального положительного заряда на атоме водорода OH-группы (STO-3G базис,  $q_H$  дана в зарядах электрона).

это уравнение посредством использования уравнения<sup>31</sup>

$$\delta_{1HO} = a' + b' \sigma_R^{\pm} + c \Delta R \quad (4)$$

где,  $a'$ ,  $b'$  и  $c$  — постоянные, а  $\Delta R = MR_{D(R)} - MR_{D(CH_2)}$  несколько улучшает корреляцию. При этом видно, что формально увеличение поляризуемости радикала R увеличивает химический сдвиг (в сторону более слабого поля) протона OH-группы, сопутствуя влиянию индукционного эффекта. Во всех случаях из указанных корреляций по уравнениям (3) и (4) выпадает точка для MeOH, более менее значительно отклоняется и



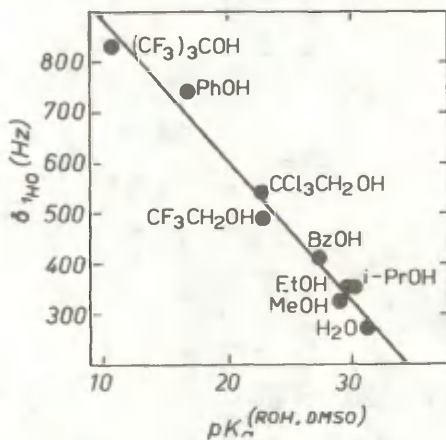


Рис. 9. Зависимость химических сдвигов  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  протона гидроксильной группы спирта  $\text{R}_1\text{OH}$  в ДМСО ( $N_{\text{ROH}}=0.1$ ) от его  $\text{pK}_a$  в этом же растворителе.

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (ДМСО, ТГФ) и иногда  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (ДМСО, ацетон). Точка для воды ( $\text{R}_1 = \text{H}$ ) выпадает весьма существенно от описываемых уравнением (3) линейностей, проявляя своеобразный эффект наличия непосредственно связанного к реакционному центру водородного атома. В данном случае, характеристики уравнений (3) и (4) в значительной мере зависят от положения сдвига сольватационных равновесий (1) и (2). Если весь неассоциированный с самим собой спирт связан для всех R молекулами основания в комплексы одного типа, например  $\text{H}_1-\text{O}-\text{H}\dots\text{B}_j$  (где  $j=\text{const}$ ), то, по существу, указанные уравнения должны учитывать влияние структурных факторов заместителя на состояние гидроксильного протона в указанных комплексах<sup>8</sup>. В дан-

8Сдвиги сольватационных равновесий (1) и (2) для отдельных спиртов или  $\text{B}_j$  должны, однако, привести к неоднородному влиянию нескольких факторов, одновременный учет которых посредством уравнений типа (3) и (4) возможен лишь в частных случаях.

ном случае, характеристикой, которая является симбатной свойством молекул спирта  $R_1OH$ , определяющим интенсивность водородной связи между  $R_1$  и  $R_1OH$  в их гетероассоциатах, может оказаться кислотность  $R_1OH(pK_a)$  в данной среде.

Действительно, сравнение величин  $\sigma_{1HO}$  спиртов в среде ДМСО (табл. 2) со значениями  $pK_a$  некоторых спиртов в этом же растворителе<sup>32-34</sup> указывает на существование тесной корреляции между этими величинами (см. рис. 9). При этом примечательно, что точки для метилового спирта и воды также ложатся на общую прямую с другими  $R_1OH$ .

#### Литература

1. В.А. Палым, А.О. Кыргесаар, этот журнал, 1, вып. 1, 140 (1964).
2. И.А. Коппель, там же, 2, (1), 167 (1965), 2 (2), 169 (1965).
3. И.А. Коппель, там же, 13, 237 (1976).
4. И.А. Коппель, В.А. Палым, там же, 6, 504 (1969).
5. Х.Р. Тимотхеус, А.И. Тальвик, там же, 2 (1), 158 (1965).
6. И.А. Коппель. Диссертация, Тарту, 1968.
7. В.А. Палым. Основы количественной теории органических реакции. Химия. Лен., 1967, 1977.
8. С.М. Шейн, В.П. Мамаев, О.А. Загуляева и др., этот журнал, 9, 897 (1972).
9. С.М. Шейн, П.П. Родионов, там же, 7, 1150 (1970).
10. С.С. Гитис, А.Я. Каминский, Л.Н. Савинова, там же, 9, 603 (1972).
11. В.А. Амеличев, Г.В. Сайдов, ЖОХ, 51, 187 (1981).
12. В.А. Амеличев, Г.В. Сайдов, там же, 51, 1874 (1981).
13. С.Г. Энтелис, Р.П. Тигер. "Кинетика реакций в жидкой фазе. Химия, Москва, 1973.
14. S. Balakrishnan and A.J. Eastel, Aust. J. Chem., 34, 933 (1981).
15. И.А. Коппель, Д.Б. Коппель, этот журнал, 20, 513, 536 (1983).
16. J.J. Lindberg and R. Nakalax, Finska Kemists. Medd., 71, 97 (1962).

17. J.J. Lindberg and I. Pietilä, Suomen Kem., B35, 50(1962).
18. J.J. Lindberg, Finska Kemists Medd., 71, 77(1962).
19. A. Kivinen, Acta Acad. Sci. Fenn., All, 108(1961).
20. C.G. Miller and O. Maass, Can. J. Chem., 38, 1606(1960).
21. M. Saunders and J.B. Hynes, J. Chem. Phys., 29, 1319(1958).
22. J.C. Davis, Jr, K.S. Pitzer, and C.N.R. Rao, J. Phys. Chem., 64, 1744(1960).
23. W. Drinkard and D. Kivelson, там же, 62, 1494 (1958).
24. C.P. Rader, J. Am. Chem. Soc., 88, 1713(1966).
25. C.P. Rader, там же, 91, 3248 (1969).
26. O.L. Chapman and R.W. King, J. Am. Chem. Soc., 86, 1256(1964).
27. А. Вайсбергер, Э. Проскауер, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители. М., Издательство, 1958.
28. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. Мир, Москва, 1976.
29. А.В. Иогансон, Г.А. Курчки, В.М. Фурман, В.П. Глазунов, С.Е. Одинокоев. Ж. прикл. спектр., 33, 460 (1980).
30. J.R. Holmes. D. Kivelson, and W.C. Drinkard, J. Am. Chem. Soc., 84, 4677(1962).
31. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, этот журнал, 20, 3 (1983).
32. W.N. Olmstead, Z. Margolin, and F.G. Bordwell, J. Org. Chem., 45, 3295(1980).
33. И.А. Коппель, Л.А. Морецкая, Д.Б. Коппель, В.О. Пихл, этот журнал, 14, 86 (1977).
34. E.M. Arnett and K.G. Venkatasubramaniam, J. Org. Chem., 48, 1569(1983).
35. В.А. Пальм (Ред.). Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, ВИНТИ, Москва, т. 5 (2), 1979.
36. Б.В. Йоффе. Рефрактометрические методы в химии. Химия, Лен., 1974.

УДК 547.545.284.3:541.127

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ  
ДИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА ИЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИФЕНИЛА.

А.Р.Шахкельдян, А.В.Иванов, С.С.Гитис

Тульский государственный педагогический институт  
им.Л.Н.Толстого, кафедра химии, Тула.

Поступило 7 февраля 1984 г.

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика реакции сульфирования 4,4'-диаминодифенила олеумом. Установлено, что реакция имеет общий второй порядок: первый по сульфируемому субстрату и первый по сульфлирующему агенту.

Исследовано влияние заместителей на реакцию сульфирования дизамещенных производных дифенила. На основании данных о влиянии заместителей показано, что лимитирующей стадией в образовании дизамещенных производных дифениленсульфона является стадия циклизации.

Методом химического моделирования установлено, что образование 2,7'-диаминодифениленсульфона в реакции сульфирования 4,4'-диаминодифенила протекает через бензидин-2-сульфокислоту.

В последнее время внимание исследователей привлекает 2,7'-диаминодифениленсульфон, используемый в синтезе ароматических полиамидов, обладающих набором ценных технических характеристик <sup>1</sup>. Он может быть получен реакцией сульфирования 4,4'-диаминодифенила <sup>2</sup>.

С целью оптимизации процесса получения 2,7'-диаминодифениленсульфона нами изучена кинетика реакции сульфирования 4,4'-диаминодифенила спектрофотометрическим методом,

основанном на количественном определении образующегося конечного продукта. Исследование спектров поглощения исходного 4,4'-диаминодифенила и образующегося 2,7-диаминодифениленсульфона показало, что в области  $\lambda = 410$  нм поглощает лишь 2,7-диаминодифениленсульфон. Следовательно, за скоростью процесса можно следить по увеличению во времени интенсивности поглощения реакционных растворов в этой точке спектра.

Ход процесса исследован методом отбора проб и определением плотности реакционных растворов на спектрофотометре СФ-16.

Молярный коэффициент экстинкции, необходимый для расчёта концентрации образующегося 2,7-диаминодифениленсульфона, был определён с помощью специальных калибровочных опытов. Среднее его значение при  $\lambda = 410$  нм составило  $2003 \pm 150$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Кинетика сульфирования изучена в присутствии большого избытка олеума, что соответствовало проведению реакции в псевдомономолекулярных условиях.

Константы скорости были рассчитаны по формуле для реакций первого порядка<sup>3</sup>. Рассчитанные значения констант скоростей сведены в таблице I.

Постоянство значений констант скоростей во времени (табл. I) подтверждает первый порядок реакции по 4,4'-диаминодифенилу.

Константы скорости первого порядка были рассчитаны также и дифференциальным методом<sup>4</sup> из наклона прямой в координатах  $\lg C - t$  (рис. I)

Константы скорости, определенные графическим методом, практически совпадают со средними значениями констант, вычисленными по формуле для реакций первого порядка (табл. I).

С целью проверки влияния концентрации исходных реагирующих веществ на константу скорости реакции I порядка была изучена кинетика процесса при различных концентрациях 4,4'-диаминодифенила (табл. 2) и олеума (рис. 2).

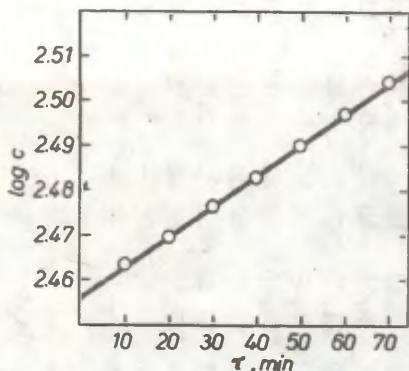


Рис. 1. Полулогарифмическая аморфоза кинетической кривой реакции сульфирования 4,4'-диаминодифенила.

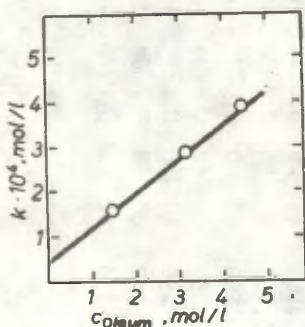


Рис. 2. Зависимость  $k$  от концентрации олеума для реакции сульфирования 4,4'-диаминодифенила при температуре  $20,0^\circ\text{C}$ .

Таблица I.

Константы скорости реакции сульфирования 4,4'-диаминодифенила при различных температурах.

$t^{\circ}\text{C}$ , МИН	$C$ , МОЛЬ/Л	$k \cdot 10^3$ МИН <sup>-1</sup>	$t^{\circ}\text{C}$	$\tau$ , МИН	$\sigma$ , МОЛЬ/Л	$k \cdot 10^3$ МИН <sup>-1</sup>	$t^{\circ}\text{C}$	$\tau$ , МИН	$\sigma$ , МОЛЬ/Л	$k \cdot 10^3$ МИН <sup>-1</sup>	$t^{\circ}\text{C}$	$\tau$ , МИН	$\sigma$ , МОЛЬ/Л	$k \cdot 10^3$ МИН <sup>-1</sup>
20 8	0,03484	0,152	40	10	0,0328	6,48	60 5	0,0337	7,47	80 5	0,0309	24,43		
20 15	0,03481	0,156	40	15	0,0324	5,14	60 10	0,0306	8,76	80 10	0,0210	51,22		
20 25	0,03480	0,160	40	20	0,0318	4,97	60 15	0,0279	11,63	80 15	0,0120	69,81		
20 30	0,03473	0,162	40	25	0,0312	4,53	60 20	0,0238	14,39	80 20	0,0103	63,78		
20 40	0,03466	0,165	40	35	0,0306	4,38	60 25	0,0226	14,65	80 25	0,0079	59,47		
20 50	0,03457	0,168	40	40	0,0299	4,50	60 30	0,0202	15,71	80 30	0,0061	58,43		
20 60	0,03451	0,167	40	45	0,0294	4,38	60 35	0,0161	14,32	80 35	0,0049	56,34		
20 70	0,03446	0,168	40	50	0,0287	4,42	60 40	0,0114	19,52	80 40	0,0026	65,48		
20 80	0,03438	0,169	40	55	0,0284	4,14	60 45	0,0096	-	80 -	-	-		
20 90	0,03416	0,170	40	60	0,0278	3,81	60 50	0,0072	-	80 -	-	-		
$k_{\text{ср.}} =$ $= 0,000164 \pm$ $\pm 0,16\%$														
$k_{\text{ср.}} =$ $= 0,015046 \pm$ $\pm 1,2$														
$k_{\text{граф}} =$ $= 0,000166$														
$k_{\text{граф}} =$ $= 0,0154$														
$k_{\text{ср.}} =$ $= 0,06064 \pm$ $\pm 0,8$														
$k_{\text{граф}} =$ $= 0,06231$														

\* - Приведено среднее квадратичное отклонение

Таблица 2.

Константы скорости реакции сульфирования при различных исходных концентрациях 4,4'-диаминодифенила.

$C, \text{моль/л}$	0,00354	0,0503	0,0708
$k \cdot 10^4, \text{мин}^{-1}$	$1,22 \pm 0,2$	$1,19 \pm 0,4$	$1,27 \pm 0,2$

Из приведенной таблицы видно, что при различных начальных концентрациях исходного 4,4'-диаминодифенила при заданной температуре величина константы скорости остается практически постоянный, что является еще одним подтверждением правильности вывода о том, что данная реакция имеет первый порядок по 4,4'-диаминодифенилу.

Константы скорости, рассчитанные при сульфировании олеумом различных концентраций, линейно зависят от концентрации сульфлирующего агента (рис. 2.). Этот факт указывает на то, что изучаемая реакция имеет I порядок по сульфлирующему агенту.

Для подтверждения полученных данных о кинетических закономерностях протекания процесса были проведены расчеты с помощью графических методов Вант-Гоффа с использованием уравнения:

$$\lg V = \lg k + n \lg C$$

Рассчитанные значения концентрационного и временного порядков реакции по 4,4'-диаминодифенилу соответственно равны I, I,6 и I, I,0.

Следовательно, данные, полученные и интегральным, и дифференциальным методами определения порядка реакции практически совпадают.

Общий порядок реакции был определен с помощью метода Оствальда-Нойеса используя изолирование по Оствальду (табл.3.). Расчетная формула:

$$n = \frac{1}{1} + \frac{\lg \left( \frac{t_2}{t_1} \right)}{\lg \left( \frac{c_1^0}{c_2^0} \right)}$$



где  $C_1$  и  $C_2$  - начальные концентрации 4,4'-диаминодифенила в 2-х параллельных опытах;

$\tau_1$  и  $\tau_2$  - время протекания реакции в 2-х параллельных опытах до одной и той же степени преобразования  $\lambda$ .

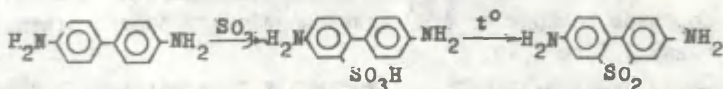
Таблица 3.

Определение общего порядка реакции сульфирования 4,4'-диаминодифенила методом Оствальда - Нойеса.

№	$C_1$ , моль/л	$C_2$ , моль/л	$\tau_1$ , мин	$\tau_2$ , мин	$\lambda$
1	0,0503	0,0708	35	25	1,98
2	0,0503	0,0708	28	20	1,89

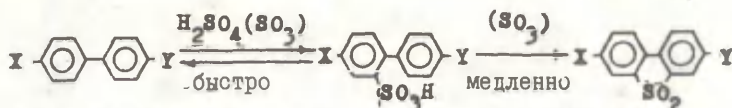
Таким образом, результаты кинетических исследований показывают, что процесс сульфирования бензидина является реакцией второго порядка (табл. 3) - первого по сульфируемому субстрату и первого по сульфорирующему агенту.

Известно, что образование дифенилсульфона - побочного продукта сульфирования бензола - протекает в две стадии<sup>5</sup>. Поэтому можно предположить, что процесс получения 2,7-диаминодифениленсульфона идёт через образование бензидин-2-сульфокислоты:



Однако выделить промежуточный продукт из реакционной смеси не удастся. Полученные нами кинетические данные также не позволяют сделать окончательного вывода о механизме исследуемой реакции.

С этой целью изучено влияние заместителей в реакции образования дизамещённых производных дифенилсульфона из соответствующих производных дифенила.



I X = Y = NH<sub>2</sub>; II X = Y = NO<sub>2</sub>; III X = NO<sub>2</sub>, Y = NH<sub>2</sub>;

IV X = Y = COOH; V X = COOH, Y = NO<sub>2</sub>; VI X = COOH, Y = NH<sub>2</sub>,

Результаты исследований (табл. 4) показывают, что по активности изучаемые соединения располагаются в ряд:



Таблица 4.

Сульфирование дизамещенных производных дифенила. Весовое соотношение субстрат : сульфлирующий агент (олеум 2,5%) I:IO. Температура реакции 100°C.

Сульфлируемые производные дифенила	Выход замещенного дифенилсульфона в % от теор.
I 4,4'-диаминодифенил <sup>х</sup>	90,0
II 4,4'-динитродифенил <sup>жж</sup>	32,5
III 4-амино-4'-нитродифенил	38,0
IV 4,4'-дикарбоксидифенил <sup>жжж</sup>	31,0
V 4-нитро-4'-карбоксидифенил	60,0
VI 4-амино-4'-карбоксидифенил	65,0

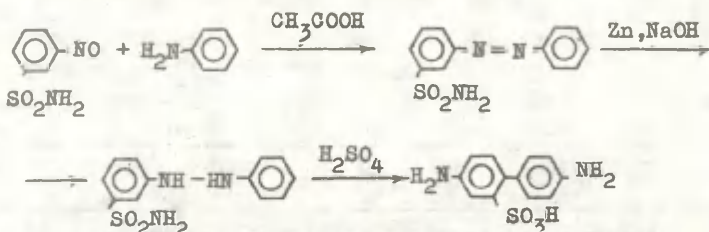
Максимальный выход достигается: <sup>\*</sup> при 70 - 80°C (95%)  
<sup>жж</sup> при 140 - 150°C (60%)  
<sup>жжж</sup> при 190 - 200°C (96%)

Следовательно, наиболее реакционноспособным является бензидин, следующими в ряду стоят замещенные карбоновые кислоты дифенила. Так как первой стадией процесса является сульфирование, очевидно, что легче должны сульфироваться ядра с менее акцепторными заместителями (-COOH). В то же время процесс образования сульфона облегчается при наличии сильнейшей акцепторной группы (-NH<sub>2</sub>)

Этот факт указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является стадия циклизации.

Таким образом, изученная кинетика реакции сульфирования бензидина характеризует скорость циклизации бензидин-2-сульфо кислоты. Первый порядок по сульфорирующему агенту позволяет предположить протекание реакции лишь с его участием.

Для подтверждения этого был осуществлён целенаправленный синтез бензидин-2-сульфо кислоты:



Полученный целевой продукт в условиях, приведённых в таблице 4, превращался в 2,7-диаминодифенилсульфон. В то же время в серной кислоте образование тиофендиоксидного цикла не происходит.

### Экспериментальная часть.

#### Кинетические измерения.

Кинетические измерения выполнены в псевдомономолекулярных условиях (50-кратный избыток сульфорирующего агента) методом взятия проб и их спектрофотометрическим анализом.

Приготовленный и оттитрованный олеум<sup>6</sup> заливали в трёхгорлую колбу, снабжённую мешалкой, контактным термометром и термометром для контроля температуры. Навеску сервокислого 4,4-диаминодифенила загружали в олеум при перемешивании.

Через заданные промежутки времени отбирали 2 мл реакционной массы и выливали на лёд в колбу объёмом 100 мл.

Для высаждения сернокислой соли 2,7-диаминодифенилсульфона сюда же вливали избыток холодной воды. Осадок растворяли в диметилацетамиде и объём раствора доводили до 100 мл. Оптическую плотность полученного раствора снимали на спектрофотометре СФ - 16.

Величины констант скоростей, приведённые в таблицах, являются средними из трёх параллельных измерений. Оценку точности кинетических измерений проводили методом математической статистики с коэффициентом надёжности 0,95, при этом коэффициент вариации при вычислении величины констант скоростей реакции не превышал 5%.

#### Синтез замещённых дифенилсульфонов.

В исследованиях использовались реактивные I-III вещества, физические константы которых соответствовали литературным данным. Соединения IV - VI получали по известным методикам.

Сульфирование проводили по методике, прибавляя замещённые дифенила в нагретый до 100°C 2,5% олеум, взятый в соотношении субстрат : сульфорирующий агент I : 10 по весу. После часовой выдержки содержимое выливали на лёд. Выделение продуктов реакции для I-III проводили добавлением в смесь водного раствора гидроксида натрия до слабощелочной реакции. Содержимое фильтровали, промывали водой до нейтральной реакции, сушили и анализировали (табл.5).

#### Синтез бензидин-2-сульфокислоты.

m-Нитрозобензолсульфамид синтезировали из m-нитробензолсульфамида восстановлением до m-гидроксиламинобензолсульфамида, и последующим окислением хлорным железом<sup>13</sup>. Нитрозоаминоконденсацию m-нитрозобензолсульфамида и анилина проводили в этиловом спирте<sup>14</sup>. Анализ m-нитрозобензолсульфамида и азобензол-3-сульфамида проводили полярографическим методом на полярографе РЛ- 7 (термостатированная ячейка) в диметилформамидных растворах на фоне универсального буферного раствора (рН 4,0 - 4,1) при

соотношении ДМФА:буферный раствор % об. 80:20 на капавшем ртутном электроде. Электрод сравнения донная ртуть. Потенциалы полуволн м-нитрозобензолсульфамида (-0,56В), азобензол-3-сульфамида (-0,72 В) и (0,94 В). Гидразобензол-3-сульфонат натрия из реакционного раствора не выделяли, а после отделения цинкатов подвергали перегруппировке. Бензицин-2-сульфокислоту анализировали потенциометрическим титрованием, используя в качестве титранта при диазотировании нитрит натрия в кислой среде с катализатором хлоридом лития (скачок потенциала в области +430-600 мВ). Содержание основного вещества 98,9%.  
Найдено %: С 54,6I; Н 4,59; s I2, I8;  $C_{12}H_{12}O_3SN_2$ . Вычислено %: С 54,54; Н 4,54; s I2, I2.

Таблица 5.

Результаты анализа исходных замещённых дифенилов и конечных дифениленсульфонов.

№	Замещённые дифенила		Замещённые дифениленсульфона			
	п/п	T <sub>0</sub> пл. °C	Kислотное число	T <sub>0</sub> пл. °C	Kислотное число	
					Найдено	Вычислено
I	I27-I28 <sup>7</sup>	-	325-327 <sup>2</sup>	-	-	
II	236-237 <sup>8</sup>	-	278-279 <sup>I2</sup>	-	-	
III	199-200 <sup>9</sup>	-	29I-292 <sup>*</sup>	-	-	
IV	не плавится <sup>IO</sup>	462,0	<del>333</del>	367,8	368,4	
V	334-336 <sup>II</sup>	230,0	<del>333</del>	182,9	183,6	
VI	239-245 <sup>II</sup>	262,0	<del>333</del>	202, I	203,6	

\* Найдено %: С 52,28; Н 2,96; s II,65;  $C_{12}H_8N_2O_4 S$ .

Вычислено %: С 52, I7; Н 2,89; s II,59;

~~\*\*\*~~ Найдено %: С 55,3I; Н 2,7I; s IO,59.  $C_{14}H_8O_6 S$ .

Вычислено %: С 55,26; Н 2,63; s IO,52.

~~\*\*\*~~ Найдено %: С 5I,2I; Н 2,32; s IO,53.  $C_{13}H_7O_6 NS$ .

Вычислено %: С 5I, I4; Н 2,29; s IO,49.

~~\*\*\*~~ Найдено %: С 56,78; Н 3,3I; s II,69.  $C_{13}H_9O_4 NS$ .

Вычислено %: С 56,72; Н 3,27; s II,63.

## ЛИТЕРАТУРА

- I. А.И.Шетинин, Ю.Д.Понкратов, С.С.Гитис, А.В.Иванов, Н.А.Лакомова, Л.Д.Серова, Авт. свид. СССР №384844, обл. из. № 25 (1973).
2. P. Griess, C. Duisberg, Ber., 22, 2467(1889).
3. Н.М.Эмануэль, Л.Г.Кнорре, Курс химической кинетики, М., "Высшая школа", (1969).
4. Е.С.Рудаков, Кинетика и катализ, I, I77 (1960).
5. Э.Е.Джилберт, Сульфирование органических соединений, М., "Химия", 66 (1969).
6. Л.Н.Николенко, Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям, М., "Высшая школа", 6 (1961).
7. Справочник химика, Госхимиздат, М.-Л., т.2, 478 (1963).
8. СПРАВОЧНИК химика, Госхимиздат, М.-Л., т.2, 656 (1963).
9. R. Willstätter, Z. Calc, Ber., 39, 3479(1906).
10. В.К.Кондратов, Н.Д.Русьянова, Н.С.Попова, Хим.пром., № 8, 585 (25) (1974).
- II. D.J. Byron, C.M. Gray, R.C. Wilson, J. Am. Chem. Soc., C. Org., 8, 831(1966).
12. N.M. Cullinane, C.J. Davies, J.L. Davies, J. Chem. Soc., I435 (1936).
13. И.Губен, Методы органической химии, М.-Л., Госхимиздат, т.1У, в.1, кн.1, I78 (1949).
14. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, В.Х, т.3, S. 332(1965).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ  $S_N1$  С ПОМОЩЬЮ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛОВ.  
УП<sup>ж</sup>. КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ  $Ph_2CHBr$  В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

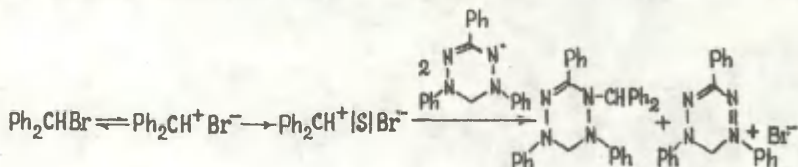
Э.А. Пономарева, Т.Л. Первишко, Г.Ф. Дворко, А.И. Василькевич

Киевский политехнический институт  
Киев, Брест-Литовский проспект, 39

Поступило 9 февраля 1984

Изучена кинетика мономолекулярного гетеролиза  $Ph_2CHBr$  в пропиленкарбонате,  $v = k[Ph_2CHBr]$ ,  $k_{25^\circ} = 4.61 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 71.6 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -103.0 \text{ Дж/моль.град.}$  Добавки бромидов не влияют на скорость реакции, обычный солевой эффект и солевой эффект закона действия масс не проявляется. В присутствии  $LiClO_4$  наблюдается особый солевой эффект, добавки  $Et_4NI$  снижают скорость реакции. Предполагается, что в лимитирующей стадии гетеролиза  $Ph_2CHBr$  образуется сольватно-разделенная ионная пара.

Продолжая изучение влияния растворителя на скорость мономолекулярного гетеролиза  $Ph_2CHBr$ , мы провели кинетические опыты в сильнополярном апротонном растворителе - пропиленкарбонате ( $\epsilon = 70$ ). Как и раньше, опыты проводили в присутствии трифенилвердазила ( $Vd'$ ) в качестве внутреннего индикатора. В предыдущих сообщениях было показано, что гетеролиз  $Ph_2CHBr$  в апротонных растворителях ( $MeCN$ ,  $PhCN$ ,  $PhNO_2$ ,  $Me_2CO$ , дихлорэтан) в присутствии  $Vd'$  протекает по схеме



Предполагается<sup>I</sup>, что в лимитирующей стадии происходит

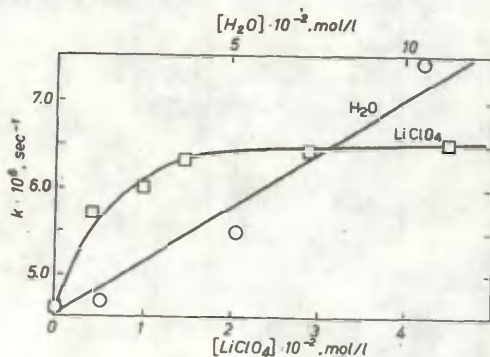
<sup>ж</sup> Сообщение У1 см<sup>I</sup>.

превращение контактной ионной пары субстрата в сольватно-разделенную, которая затем быстро реагирует с  $Vd^+$ , образуя производное тетразина и вердазилевую соль ( $Vd^+Br^-$ ).

Условия и результаты кинетических опытов приведены в табл. I. Скорость реакции, определяемая спектрофотометрически по расходу  $Vd^+$  и образованию  $Vd^+Br^-$ , удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка.

$$-d[Vd] / 2dt = d[Vd^+Br^-] / dt = k [Ph_2C=NBBr]$$

Величины констант, вычисленные по изменению концентрации  $Vd^+$  и  $Vd^+Br^-$  (6 и 7 графы табл. I), удовлетворительно совпадают друг с другом. Как и в других растворителях, скорость реакции не зависит от концентрации  $Vd^+$  (оп. 6-8). Следовательно, вердазил вступает в реакцию после лимитирующей стадии. Предполагается<sup>3</sup>, что  $Vd^+$  является тестом на сольватно-разделенную ионную пару. На промежуточное образование сольватно-разделенной ионной пары указывает также линейное повышение скорости реакции в присутствии небольших количеств воды<sup>3</sup> (оп. 12-15, рисунок) и наличие особого солевого эффекта  $LiClO_4$  (оп. 16-20, рисунок).



Влияние добавок  $LiClO_4$  и воды на скорость гетеролиза  $Ph_2C=NBBr$  в пропиленкарбонате при 25°

Согласно нашей интерпретации<sup>1,3</sup> этого эффекта, анион  $ClO_4^-$  нуклеофильно катализирует превращение контактной ионной пары субстрата в сольватно-разделенную. Наблюдающаяся



Таблица I  
Кинетика гетеролиза  $\text{Ph}_2\text{CNBr}$  в пропиленкарбонате в присутствии  $\text{Vd}^*$

№ ПП	$[\text{Vd}^*] \cdot 10^4$ МОЛЬ/Л	$[\text{Ph}_2\text{CNBr}] \cdot 10^3$ МОЛЬ/Л	Темпе- ратура, °С	Добавка, МОЛЬ/Л	$10^6 \cdot k, \text{с}^{-1}$		
					по $\text{Vd}^{*1}$	по $\text{Vd}^{*2}$	среднее
1	1.57	4.43	14.5	-	1.77	1.76	$1.76 \pm 0.02$
2	1.57	5.01		-	1.78	1.72	
3	1.13	4.66	19.5	-	3.06	3.06	$3.03 \pm 0.03$
4	1.13	3.54		-	3.00	3.01	
5	1.76	1.81	25.0	-	4.59	4.45	$4.61 \pm 0.07$
6	1.76	1.97		-	4.60	4.69	
7	1.32	3.50		-	4.68	4.76	
8	0.803	1.73		-	4.55	4.59	
9	1.05	2.00	29.5	-	8.51	8.23	$8.37 \pm 0.09$
10	1.05	1.03		-	8.33	8.42	
11	1.05	1.73	32.0	-	10.6	9.95	$10.3 \pm 0.30$
12	1.45	2.12	25.0	$\text{H}_2\text{O}, 0.0127$	4.68	4.68	$4.68 \pm 0.01$
13	1.45	2.15		$\text{H}_2\text{O}, 0.0516$	5.45	5.51	$5.48 \pm 0.03$
14	1.42	1.76		$\text{H}_2\text{O}, 0.105$	7.47	7.39	$7.43 \pm 0.04$
15	1.42	1.24		$\text{H}_2\text{O}, 0.150$	8.41	8.41	$8.41 \pm 0.01$
16	1.29	1.62		$\text{LiClO}_4, 0.00401$	5.86	5.56	$5.71 \pm 0.15$
17	1.16	1.80		$\text{LiClO}_4, 0.00980$	6.14	5.88	$6.01 \pm 0.13$
18	0.978	1.68		$\text{LiClO}_4, 0.0146$	6.40	6.25	$6.32 \pm 0.08$
19	1.29	1.56		$\text{LiClO}_4, 0.0291$	6.43	6.38	$6.41 \pm 0.03$
20	1.51	1.66		$\text{LiClO}_4, 0.0449$	6.62	6.37	$6.50 \pm 0.13$
21	1.36	2.86		$\text{Et}_4\text{NBr}, 0.000581$	4.72	4.68	$4.70 \pm 0.02$
22	1.32	3.58		$\text{Et}_4\text{NBr}, 0.00110$	4.72	4.74	$4.73 \pm 0.01$
23	1.36	3.10		$\text{LiBr}, 0.00109$	4.48	4.40	$4.44 \pm 0.04$
24	1.05	3.49		$\text{LiBr}, 0.00106$	4.74	4.47	$4.60 \pm 0.14$
25	1.42	3.75		$\text{Et}_4\text{NI}, 0.000408$	3.88	3.88	$3.88 \pm 0.01$
26	1.55	5.43	$\text{Et}_4\text{NI}, 0.000704$	3.31	3.36	$3.34 \pm 0.03$	
27	1.55	5.27	$\text{Et}_4\text{NI}, 0.00109$	3.36	3.28	$3.32 \pm 0.04$	

\* Среднее из 2-3 определений.

кривая насыщения указывает на равновесное образование анионного тройника  $\text{ClO}_4^- | \text{S} | \text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^-$ , который легче превращается в сольватно-разделенную ионную пару, чем сама контактная ионная пара. Экстраполяция второго участка кривой на нулевое содержание соли приводит к величине максимального значения особого солевого эффекта  $k_s^a = 6.40 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ , которое из-за отсутствия обычного солевого эффекта (второй участок кривой параллелен оси абсцисс) равно максимальному значению константы скорости в присутствии применяемых концентраций  $\text{LiClO}_4$ . Эта величина в 1.4 раза больше значения константы скорости без добавок  $\text{LiClO}_4$ , т.е. тройник  $\text{ClO}_4^- | \text{S} | \text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^-$  в 1.4 раза быстрее превращается в сольватно-разделенную ионную пару, чем  $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^-$ . Добавки бромидов не влияют на скорость реакции (оп.21-24). Если учесть, что обычный солевой эффект в наших условиях отсутствует, можно сделать вывод, что солевой эффект закона действия масс не имеет места (отсутствие депрессии скорости реакции в присутствии соли с общим ионом не связано с компенсацией обычного солевого эффекта и солевого эффекта закона действия масс). Следовательно, карбокатион при гетеролизе  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в пропиленкарбонате не образуется.

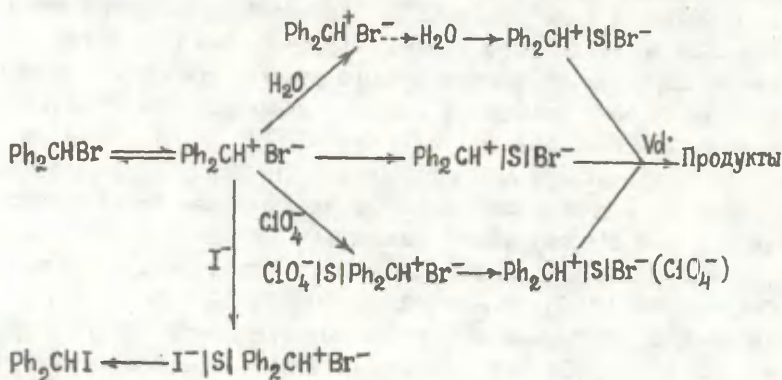
Линейное повышение скорости реакции в присутствии добавок небольших количеств воды (оп.12-15, рисунок) обусловлено, видимо, электрофильным содействием превращению контактной ионной пары в сольватно-разделенную<sup>3</sup> в результате образования Н-комплекса  $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, скорость гетеролиза  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в пропиленкарбонате, как и в других апротонных растворителях<sup>1</sup>, лимитируется образованием сольватно-разделенной пары, которая быстро и количественно реагирует с  $\text{Vd}^*$ .

В отличие от бромидов, добавки  $\text{Et}_4\text{NI}$  снижают скорость реакции (оп.25-27). Проявляется отрицательный солевой эффект аниона, который согласно<sup>1,3</sup> обусловлен реакцией контактной ионной пары с анионом соли - происходит реакция  $\text{S}_\text{N}2$ -ионная пара<sup>4</sup>, которая конкурирует с процессом превращения контактной ионной пары в сольватно-разделенную.

Механизм реакции гетеролиза  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в пропиленкарбонате и влияние солей и воды на этот процесс можно представить

схемой



В табл.2 приведены кинетические параметры гетеролиза  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в пропиленкарбонате в сопоставлении с аналогичными данными для  $t\text{-BuBr}$ .

Таблица 2  
Кинетические параметры гетеролиза  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  и  $t\text{-BuBr}$  в пропиленкарбонате,  $25^\circ\text{C}$

Субстрат	$-\lg k$ (в $\text{с}^{-1}$ )	$\Delta H^\ddagger$ кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ Дж/моль.град
$\text{Ph}_2\text{CHBr}$	5.33 <sup>ж)</sup>	71.6 <sup>ж)</sup>	-103.0 <sup>ж)</sup>
$t\text{-BuBr}$	5.50 <sup>жж)</sup>	84.6 <sup>жж)</sup>	-66.6 <sup>жж)</sup>

ж) Вычислено из данных табл.1.

жж) Взято из 5.

Как и в других апротонных растворителях, скорости гетеролиза  $t\text{-BuBr}$  и  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в пропиленкарбонате близки. В первом случае лимитирует образование контактной ионной пары<sup>3</sup>, во втором - сольватно-разделенной. Сопоставление значений  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  согласуется с этим выводом. При переходе от  $t\text{-BuBr}$  к  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  происходит заметное снижение величины как  $\Delta H^\ddagger$  так и  $\Delta S^\ddagger$ . Первое связано с повышением устойчивости зарождающегося карбокатиона, а второе с дополнительной координацией молекулы

растворителя в переходном состоянии в результате образования сольватно-разделенной ионной пары.

#### Литература

1. Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Г.Ф.Дворко, Реакц.способн. орг.соед., 19, вып.1(68), 18(1982).
2. Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Г.Ф.Дворко, Там же, 16, вып. 1(57), 113(1979).
3. Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Там же, 16, вып. 2(57), 298(1979).
4. R.A.Sneep. Accounts Chem. Res., 6, 46 (1973).
5. Н.И.Кулик, Э.А.Пономарева, Г.Ф.Дворко, Ж.общ.хим., 45, вып.9, 2077(1975).
6. Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Г.Ф.Дворко. Реакц.способн. орг.соед., 18, вып.2(66), 323(1981).

УДК 531.1:547.835+545.33:661.721.4

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

I. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ГИДРАЗИДОВ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ  
АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ БЕНЗОИЛХЛОРИДОМ В  
ХЛОРОФОРМЕ

Е. Н. Свечникова, А. Н. Гайдукевич, Е. Я. Левитин,  
А. А. Кравченко, С. Г. Леонова, Е. В. Дынин

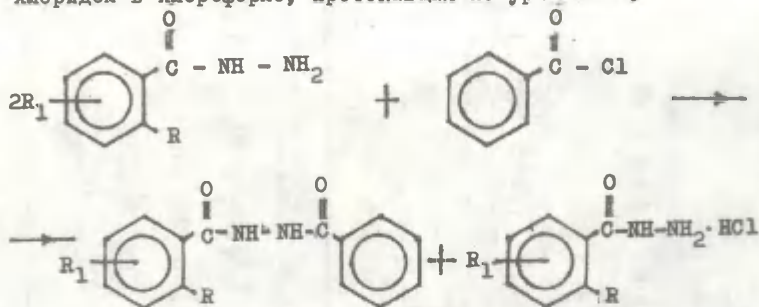
Харьковский государственный фармацевтический институт  
г. Харьков, Украинская ССР

Поступило 1 марта 1984 г.

Исследована кинетика реакции ацилирования пяти гидразидов хлорзамещенных ароматических карбоновых кислот бензоилхлоридом в хлороформе в интервале температур 288 – 328 К. Показано, что этот процесс описывается кинетическим уравнением второго порядка для необратимых реакций. Рассчитаны константы скоростей реакции, энергии, энтальпии, энтропии и свободные энергии активации. Изучено влияние природы и положения заместителей в молекуле гидразида на реакционную способность гидразидной группы в реакции ацилирования.

Гидразиды ароматических карбоновых кислот и их производные находят широкое применение как физиологически активные препараты, обладают противораковым<sup>1,2</sup>, антивирусным<sup>3</sup>, противосудорожным<sup>4-6</sup>, противоменингеальным<sup>7</sup> действиями. Поэтому изучение реакционной способности этих соединений представляет не только теоретический, но и значительный практический интерес. Для выбора оптимальных условий синтеза производных гидразидов хлорзамещенных ароматических карбоновых кислот, перспективных в биологическом отношении, а также сравнительной оценки их реакци-

онной способности изучено влияние заместителей различной электронной природы в молекуле арилгидразида на реакционную способность гидразидной группы. Для решения этого вопроса была выбрана реакция ацилирования гидразидов бензоилхлоридом в хлороформе, протекающая по уравнению:



Изменение концентрации гидразидов во времени определялось нитритометрическим потенциометрическим титрованием<sup>8</sup>. Выбор бензоилхлорида в качестве ацилирующего реагента обусловлен его высокой реакционной способностью, а также отсутствием автокаталитического эффекта в реакциях данного типа<sup>9</sup>.

Реакция ацилирования арилгидразидов бензоилхлоридом необратима и описывается кинетическим уравнением второго порядка, что подтверждается постоянством констант скорости реакции (табл. I), рассчитанных по уравнению:

$$k = \frac{1}{2\beta t} \cdot \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

- где  $k$  - константа скорости реакции ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ );  
 $a$  - исходная концентрация бензоилхлорида ( $\text{M}$ );  
 $x$  - концентрация бензоилхлорида ( $\text{M}$ ) в момент времени  $t$  (сек);  
 $\beta$  - поправка, учитывающая изменение концентраций реагентов при термическом расширении хлороформа от 293 К до температуры опыта.

Исследуемая реакция подчиняется уравнению Аррениуса

ТАБЛИЦА I

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ



в моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>

R	R <sub>1</sub>	288 К	298 К	308 К	318 К	328 К
H	H	-	2,506±0,093	4,006±0,126	5,551±0,111	7,186±0,083
Cl	H	0,312±0,008	0,463±0,034	0,675±0,010	0,999±0,039	1,481±0,063
Cl	4 - OI	0,256±0,005	0,402±0,027	0,645±0,019	0,891±0,018	1,250±0,070
Cl	4 - NO <sub>2</sub>	-	0,230±0,019	0,352±0,040	0,528±0,026	0,766±0,027
Cl	5 - SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-	0,330±0,015	0,500±0,014	0,727±0,031	1,037±0,049

в изученном интервале температур ( 288 - 328 К ), о чем свидетельствует линейная зависимость между логарифмами констант скоростей и величинами обратными температурам. Это позволило рассчитать энергию активации  $E$  (ккал/моль) и предэкспоненциальный фактор  $A$  по уравнению Аррениуса. термодинамические параметры активации ( энтальпия  $\Delta H^\ddagger$  (ккал/моль), энтропия  $\Delta S^\ddagger$  (э.е.), свободную энергию  $\Delta G^\ddagger$  (ккал/моль) по Эйрингу <sup>10</sup> ( табл.2 ).

Значения констант скоростей реакции ацилирования зависят от природы и положения заместителей в молекуле арилгидразида. Введение в структуру последней электроноакцепторных заместителей ( особенно  $NO_2$  -группы ) приводит к заметному уменьшению реакционной способности гидразидной группы. При этом константы скорости данной реакции симбатно уменьшаются с увеличением электроотрицательности заместителя. ( с ростом  $\sigma$  - констант Гаммета ) ( табл. I ). Интересно отметить, что появление в молекуле гидразида атома хлора в  $o$  - положении приводит к более резкому уменьшению скорости реакции ацилирования ( в 5,4 раза ), чем введение второго атома хлора в  $\pi$  - положение ( в 1,15 раза ). Вероятно это связано с орто-эффектом заместителя <sup>11</sup> .

Аналогичные закономерности наблюдаются и в изменениях энергии, энтальпии и свободных энергий активации в зависимости от природы и положения заместителей ( табл.2 ). Но термодинамические параметры активации менее чувствительны к структурным изменениям в молекуле арилгидразида. Энтропии активации для всех исследованных гидразидов близки, что подтверждает единый механизм реакции ацилирования исследованных гидразидов флорангидридом <sup>12</sup> .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидразиды ароматических карбоновых кислот синтезировались по известным методикам <sup>9,13</sup> и очищались многократной перекристаллизацией до постоянной температуры плавления ( табл.3 ). Очистка бензоилхлорида и хлороформа



ТАБЛИЦА 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ



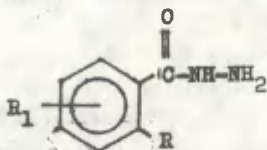
$\Delta H^\ddagger$  : ккал/моль :  $\Delta S^\ddagger$  : е.е. :  $\Delta G^\ddagger$  : ккал/моль :  $E_A$  : лд А  
 :  $R_1$  : ккал/моль : :  $\Delta S^\ddagger$  : ккал/моль : (298 К) :

H	H	6,52±0,18	34,8±0,6	16,9	6,79±0,17	12,43±0,27
Cl	H	7,25±0,05	35,8±0,8	17,9	7,27±0,31	11,53±0,60
Cl	4 - Cl	6,99±0,08	36,9±0,3	17,6	7,49±0,30	11,72±0,05
Cl	4 - NO <sub>2</sub>	7,44±0,18	36,6±0,9	18,3	7,81±0,08	11,70±0,13
Cl	5 - SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	7,20±0,16	36,6±0,3	18,1	7,38±0,13	11,36±0,20

осуществлялась согласно 14, 15 и контролировалась денситометрически и хроматографически. Кинетические измерения проводились по методике 9.

ТАБЛИЦА 3

ЗАМЕЩЕННЫЕ ГИДРАЗИДЫ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ



R :	R <sub>1</sub> :	T <sub>C</sub> пл.	Найдено % N	Брутто - формула	Вычислено % N
H	H	112 - 115	20,46	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	20,57
Cl	H	117 - 118	16,58	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>2</sub> O	16,42
Cl	4- Cl	167 - 168	13,72	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	13,66
Cl	4- NO <sub>2</sub>	149 - 150	19,63	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,49
Cl	5- SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	181 - 183	17,00	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	16,83

Арилгидразиды определялись потенциметрическим титрованием 0,01 М раствором нитрита натрия с платиновым ЭТПЛ - 01М и хлорсеребряным ЭВЛ - 1М1 электродами в присутствии катализатора бромида калия и медиатора: 0,001 М растворов K<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].

Кинетические исследования проводились при 288, 298, 308, 318, 328 К. При определении константы скорости реакции опыт проводился в трехкратной повторности и включал 6 - 8 измерений. Оценка точности полученных величин осуществлялась методом математической статистики (надежность 0,95) 16. Термодинамические параметры активации рассчитывались по известным методикам 10 методом наименьших квадратов. Оценку точности вычислений кинети-

ских параметров характеризовали величиной среднеквадратичного отклонения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Schmidt, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 763(1959).
2. H. Zimmer, *J. Org. Chem.*, **24**, 1140(1959).
3. D. O'Sullivan, *Nature*, **192**, 341(1961).
4. Pat. 2953598 (USA), *Acyl hydrazides.*, R.L. Clark, A. Pessolano, — Оpubл. в РЖ Химия, 1961, 241310.
5. Pat. 2944071 (USA), *Acylhydrazides.*, R.L. Clark, A. Pessolano, — Оpubл. в РЖ Химия, 1961, 131405.
6. Pat. 2999880 (USA), *Substituted N' benzhydrazines*, W.V. Wheatley, H.L. Dickinson. — Оpubл. в РЖХимия, 1962, 181235.
7. Японск. пат. 7774/Като Садатакэ, Таесима Хироси, Цидэи Тадакадзу. — Оpubл. в РЖХимия, 1961, 201249.
8. Л.М. Литвиненко, Д.Г. Арлозоров, В.И. Королева. *Укр. хим. ж.*, **22**, 526(1956).
9. А.П. Греков, И.С. Соловьева. *Укр. хим. ж.*, **27**, 251(1961).
10. С. Глестон, К. Лейдлер, Х. Эйринг. *Теория абсолютных скоростей реакции*. ИЛ, М., 1948.
11. А.П. Греков, М.С. Марахова. *Укр. хим. ж.*, **28**, 632 (1962).
12. А.П. Греков, В.Я. Веселов. *Физическая химия гидразина*. "Наукова думка", Киев, 1979.
13. А.П. Греков. *Органическая химия гидразина*. "Техніка", Киев, 1966.
14. Д.М. Литвиненко, Д.М. Александрова, Н.И. Пилук. *Укр. хим. ж.*, **25**, 81(1959).
15. А. Вайсбергер, Э. Проскауер, Э. Тупс, Дж. Риддик. *Органические растворители*. ИЛ, М., 1954.
16. К. Доэрфель. *Статистика в аналитической химии*. "Мир", М., 1969 с

УДК 541,127.3; 547.541

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БЕНЗОАТОВ

### ХVI. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ *m*- И *p*-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОАТОВ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РА- СТВОРАХ *n*-Bu<sub>4</sub>NBr И Et<sub>4</sub>NBr .

В.М. Нуммерт, Р.Р. Пярисмаа, М.В. Пийрсалу  
Тартуский государственный университет, Лаборатория  
химической кинетики и катализа, г. Тарту, ЭССР

Поступило 26 декабря 1983 г.

Изучена кинетика щелочного гидролиза шести замещенных фенолбензоатов C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X (X = 4-NO<sub>2</sub>, 3-NO<sub>2</sub>, 3-Cl, 4-F, 3-NH<sub>2</sub>, H) в зависимости от добавок Et<sub>4</sub>NBr и *n*-Bu<sub>4</sub>NBr при 50°C в воде.

В присутствии добавок обеих солей обнаружены отрицательные солевые эффекты, величина которых увеличивается с уменьшением величины  $\rho^\circ$  для соответствующего замещенного фенола.

В присутствии добавок обеих солей *n*-Bu<sub>4</sub>NBr и Et<sub>4</sub>NBr величина  $\rho^\circ$  растет, по сравнению со значением для водного раствора.

При переходе от воды к 2,26 молярному раствору *n*-Bu<sub>4</sub>NBr величина  $\rho^\circ$  увеличивается на 0,90 единиц. Аналогичная величина для Et<sub>4</sub>NBr равна 0,67 единицам.

В работах Стейгмана и Суссмана<sup>1, 2</sup> опубликованы величины  $pK_a$  ряда замещенных бензойных кислот, фенолов и аминов в 7,75 молярном растворе бромистого тетрабутиламмония.

Найдено<sup>3, 4</sup>, что величина  $\rho^\circ$  при переходе от воды к 7,75 молярному раствору *n*-Bu<sub>4</sub>NBr как в случае ароматичес-

ких карбоновых кислот, так и фенолов растет, примерно, на 1,0 единицу. В то же время из данных щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов и фенилтозилатов<sup>5-7</sup> следует, что добавки таких солей, как NaCl и NaClO<sub>4</sub> уменьшают величину  $\rho^0$  по сравнению с водой.

Целью настоящей работы было изучение зависимости величин  $\rho^0$  от добавок Et<sub>4</sub>NBr и n-Bu<sub>4</sub>NBr в случае щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов.

### Экспериментальная часть

Кинетика щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X (X = 4-NO<sub>2</sub>, 3-NO<sub>2</sub>, 3-Cl, 4-F, 5-NH<sub>2</sub>, H) изучалась в зависимости от добавок солей Et<sub>4</sub>NBr и n-Bu<sub>4</sub>NBr при 50°C в воде.

В качестве щелочи использовалась гидроокись тетрабутил-аммония.

Очистка щелочи, получение и характеристика исследованных фенилбензоатов приведены ранее<sup>8, 9</sup>.

Et<sub>4</sub>NBr квалификации "чистый" очистили путем двукратной перекристаллизации из этанола. n-Bu<sub>4</sub>NBr квалификации "чистый" перекристаллизовывали двукратно из этилацетата<sup>2</sup>. Этилацетат был предварительно очищен, как указано в книге<sup>10</sup>.

Кинетические измерения осуществлялись в псевдомомолекулярных условиях. За процессом следили спектрофотометрически, используя прибор СФ-4А, снабженный ФЭУ и самописцем типа LP.

Более подробно методика кинетических измерений описана ранее<sup>9</sup>.

Кинетика гидролиза фенилбензоатов C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X измерялась при следующих длинах волн:

X	$\lambda$ (нм)
4-NO <sub>2</sub>	404
3-NO <sub>2</sub>	410
3-Cl	293
4-F	306
3-NH <sub>2</sub>	266
H	296

Таблица I

Константы скорости  $k$  ( $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) для щелочного гидролиза фенолбензоатов  $C_6H_5COOC_6H_4-X$  в присутствии добавок  $n\text{-Bu}_4NBr$  и  $Et_4NBr$  при  $50^\circ C$  в воде<sup>ж</sup>

X	C соли (M)	Добавки $n\text{-Bu}_4NBr$		Добавки $Et_4NBr$	
		$k$ ( $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ )	$n$	$k$ ( $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ )	
I	2	3	4	5	6
4-NO <sub>2</sub>		13,45 ± 0,62	4	13,45 ± 0,62	4
		10,39 ± 0,72 <sup>жжж</sup>			
	1,00	7,34 ± 0,22	9	13,30 ± 0,33	4
	2,25	9,64 ± 1,48	8	10,14 ± 3,75	4
	3,24	-		12,59 ± 0,13	2
3-NO <sub>2</sub>	-	10,58 ± 0,93	3	10,58 ± 0,93	3
		8,59 ± 0,42 <sup>жжж</sup>			
	1,00	4,29 ± 0,27	2	10,43 ± 0,16	5
	2,25	6,25 ± 0,75	10	7,29 ± 2,77	4
	3,24	-		9,47 ± 0,075	2
3-Cl	-	3,76 ± 0,11	2	3,76 ± 0,11	2
		3,49 ± 0,32 <sup>жжж</sup>			
	1,00	0,749 ± 0,080	8	3,31 ± 0,10	5
	2,25	1,08 ± 0,13	7	1,81 ± 0,74	4
	3,24			2,51 ± 0,26	2
4-F	-	2,25 ± 0,19	3	2,25 ± 0,19	3
	1,00	0,503 ± 0,043	7	1,89 ± 0,13	4
	2,25	0,550 ± 0,055	7	0,939 ± 0,311	5
	3,24	-		1,37 ± 0,33	2
H	-	1,55 ± 0,015	3	1,55 ± 0,015	3
		1,67 ± 0,09 <sup>жжж</sup>			
	1,00	0,243 ± 0,004	7	1,37 ± 0,003	5
	2,25	0,241 ± 0,033	6	0,554 ± 0,163	4
	3,24			0,852 ± 0,008	2
3-NH <sub>2</sub>	-	1,39 ± 0,06	3	1,39 ± 0,06	3
		1,40 ± 0,07 <sup>жжж</sup>			

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6
	1,00	-		$0,985 \pm 0,022$	5
	2,25	-		$0,345 \pm 0,133$	4
	3,24	-		$0,376 \pm 0,007$	2

- \* Концентрация щелочи  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  в присутствии добавок соли во всех опытах равнялась  $0,0126 \text{ M}$ . Для опытов без добавок соли концентрация щелочи равнялась  $0,00631 \text{ M}$ .
- жк Число опытов при данной концентрации соли.
- жвк Значения констант, приведенные в работе<sup>7</sup>. В качестве щелочи использовался  $\text{NaOH}$ .

Константы скорости второго порядка  $k_2$  вычислялись путем деления псевдомономолекулярных констант скорости на концентрацию щелочи. Измерения при каждой концентрации соли повторялись и вычислялись арифметические средние полученных констант скорости второго порядка. Найденные таким образом значения константы скорости второго порядка ( $k_2$ ) и числа опытов при каждой концентрации соли приведены в табл. I.

Следует отметить, что воспроизводимость кинетических данных в концентрированных растворах солей  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  и  $\text{Et}_4\text{NBr}$  оставляет желать лучшего. Более воспроизводимые данные были получены после предварительного нагревания рабочего солевого раствора щелочи (около 3 часов) при более высокой температуре ( $70^\circ\text{C}$ ).

#### Результаты и их обсуждение

На рисунках I и 2 представлены зависимости  $\lg k$  от  $\sqrt{C}$  для щелочного гидролиза замещенных фенолбензоатов в присутствии добавок  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  и  $\text{Et}_4\text{NBr}$ .

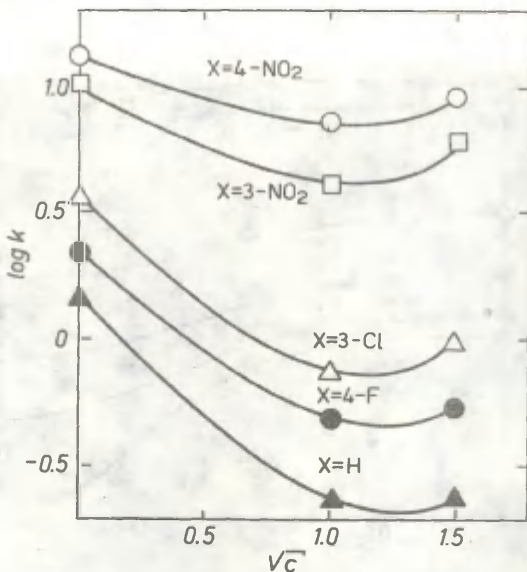


Рис. I. Зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{C}$  для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов  $C_6H_5COOC_6H_4-X$  в присутствии добавок  $n-Bu_4NBr$  при  $50^\circ C$ .

В присутствии добавок обеих солей обнаружены отрицательные солевые эффекты, величина которых увеличивается с уменьшением величины  $\sigma^o$  для соответствующего фенила.

Согласно уравнению:

$$\lg k_S^X = \lg k_S^o + \rho_S^o \sigma_X^o \quad (I)$$

были определены величины  $\rho_S^o$  для каждой концентрации солей  $n-Bu_4NBr$  и  $Et_4NBr$ .

При вычислениях значений  $\rho_S^o$  использовались "рекомендованные" значения величины  $\sigma^o$  из таблиц II.



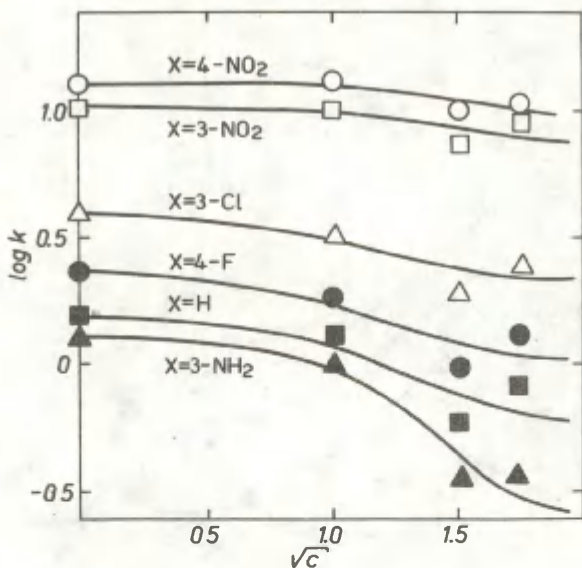


Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{c}$  для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов  $C_6H_5COOC_6H_4-X$  в присутствии добавок  $Et_4NBr$  при  $50^\circ C$ .

Значения  $\rho_{js}^0$  и  $(\lg k_{js}^0)_{\text{выч}}$  для различных концентраций солей  $n-Bu_4NBr$  и  $Et_4NBr$  а также соответствующие величины  $\Delta \rho_{js}^0 = \rho_{js}^0 - \rho_{H_2O}^0$  приведены в табл. 2.

Там же приведены значения  $a_{js}$  и  $b_{js}$  найденные согласно уравнению (2)

$$\lg k_{js}^X = (a_{js} + 1) \lg k_{j(H_2O)}^X + b_{js} \quad (2)$$

где

$$a_{js} = \frac{\rho_{js}^0 - \rho_{j(H_2O)}^0}{\rho_{j(H_2O)}^0}$$

Индекс  $j$  обозначает реакционную серию и  $v$  — среду.

Добавление солей  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  и  $\text{Et}_4\text{NBr}$  к водному раствору увеличивает величину  $\rho^{\circ}$  щелочного гидролиза фенолбензоатов по сравнению с этим значением для воды (см. рис. 3 и табл. 2). Для 2,25 молярного раствора  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  (соответствует 6,6 мо-

ляльному раствору) величина  $\Delta\rho_s^{\circ} = \rho_s^{\circ} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 0,90$ .

Аналогичное увеличение величины  $\rho^{\circ}$  при переходе от воды к 7,75 молярному раствору  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  наблюдаются для кислотной диссоциации ароматических карбоновых кислот ( $\Delta\rho^{\circ} = 1,15$ ) и для фенолов ( $\Delta\rho^{\circ} = 0,91$ )<sup>4</sup>.

Добавки бромистого тетраэтиламмония оказывают на  $\rho^{\circ}$  несколько меньшее влияние (см. табл. 2). При переходе от воды к 2,25 молярному раствору тетраэтиламмония величина  $\rho^{\circ}$  увеличивается на 0,67 единиц.

Исходя из полученных в этой работе и ранее известных величин  $\Delta\rho_s^{\circ} = \rho_s^{\circ} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$  можно определить значения эффективной электрофильности  $E^{I2, I3}$  для солевых растворов согласно уравнению (3)<sup>14</sup>:

$$\Delta\rho_s^{\circ} = \rho_s^{\circ} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = -0,0842(E_s - E_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3)$$

Параметры  $E$  для различных солевых растворов, вычисленные исходя из величин  $\Delta\rho_s^{\circ}$  щелочного гидролиза фенолбензоатов, приведены в табл. 3. В целях сравнения, там же приведены значения параметров электрофильности среды  $E$ , вычисленные исходя из данных для щелочного гидролиза фенолтозилатов, а также кислотной диссоциации бензойных кислот и фенолов.

Из приведенных значений  $E$  и величин  $\Delta\rho_s^{\circ}$  следует, что влияние добавок бромистого тетрабутиламмония и тетраэтиламмония существенно отличается от того, что имеет место в случае добавок солей  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaClO}_4$  (и  $\text{LiCl}$ ). Добавки солей  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaClO}_4$  к воде увеличивает электрофильность среды, поскольку при этом величина  $\rho^{\circ}$  уменьшается. Однако при переходе от воды к концентрированным растворам бромистого

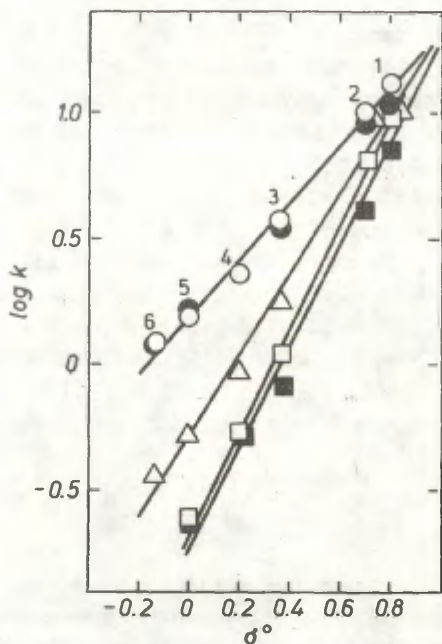


Рис. 3. Зависимость  $\lg k$  щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов  $C_6H_5COOC_6H_4-X$  от  $\sigma^\circ$  при  $50^\circ C$ .

1.  $X = 4-NO_2$ ; 2.  $X = 3-NO_2$ ; 3.  $X = 3-Cl$ ; 4.  $X = 4-F$ ;  
 5.  $X = H$ ; 6.  $X = NH_2$

- —  $H_2O$
- —  $H_2O$ ,  $\lg k$  из работы<sup>3</sup>
- △ — 2,25 молярный раствор  $Et_4NBr$
- — 1,0 молярный раствор  $n-Bu_4NBr$
- — 2,25 молярный раствор  $n-Bu_4NBr$

Величины  $\rho_s^0$ ,  $(1g \text{ } \nu_s^0)$  выч,  $\alpha$ ,  $\Delta \rho_s^0$ ,  $\alpha, \beta_s$  и  $\beta_{js}$  при различных концентрациях  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  и  $\text{Et}_4\text{NBr}$

С соли	$(1g \text{ } \nu_s^0)$ выч						
	1	2	3	4	5	6	7

Щелочной гидролиз бенилбензоатов, 50°C

-	1,12±0,06	0,200±0,019	0,050	-	-	-	-
1M $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$	1,85±0,10	-0,683±0,042	0,068	0,73	0,529±0,071	-0,907±0,046	-
2,25M $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$	2,02±0,05	-0,660±0,021	0,034	0,90	0,667±0,037	-0,902±0,024	-
(6,6 молярный)							
1M $\text{Et}_4\text{NBr}$	1,40±0,14	-0,012±0,051	0,100	0,28	0,094±0,020	-0,106±0,011	-
2,25M $\text{Et}_4\text{NBr}$	1,79±0,19	-0,439±0,070	0,135	0,67	0,400±0,037	-0,560±0,020	-
3,24M $\text{Et}_4\text{NBr}$	1,74±0,25	-0,295±0,093	0,181	0,62	0,380±0,039	-0,425±0,050	-

Кислотная диссоциация бензойных кислот, 25°C

7,75 молярный раствор $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$	2,09 $\pm$ 0,08	1,15	0,92 $\pm$ 0,16	2,09 $\pm$ 0,62
---	-----------------	------	-----------------	-----------------

Кислотная диссоциация фенолов, 25°C

7,75 молярный раствор $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$	3,27 $\pm$ 0,09	0,91	0,45 $\pm$ 0,07	2,36 $\pm$ 0,56
---	-----------------	------	-----------------	-----------------

Продолжение таблицы 2

\* -- в -- стандартная ошибка при вычислении величин  $\rho_{\text{в}}^{\circ}$   
и  $(\lg K_{\text{в}}^{\circ})_{\text{выч}}$  согласно уравнению (1).  
ЖЖ из работы<sup>4</sup>  
ЖЖЖ из работы<sup>3</sup>

Таблица 3

Значения эффективной электрофильности  $E$  для солевых растворов, найденные согласно уравнению (3)

$C_{\text{соли}}$	$E_{\text{в}}$	$(E_{\text{H}_2\text{O}} = 21.8)^{13}$
1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$	13, I	
2,25 M $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ (6,6 моляльный)	11, I	
1 M $\text{Et}_4\text{NBr}$	18,4	
2,25M $\text{Et}_4\text{NBr}$	13,8	
3,24M $\text{Et}_4\text{NBr}$	14,4	
7,75 моляльный раствор $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$	8, I*	11,0 <sup>ЖЖ</sup> , 9,6 <sup>7</sup>
5,3 M $\text{NaClO}_4^{4-6}$	27,9,	26,6 <sup>ЖЖЖ</sup>
5,3 M $\text{NaCl}^5$	24,4,	23,3 <sup>ЖЖЖ</sup> , 24,0 <sup>ЖЖЖЖ</sup>
4,5 M $\text{LiCl}$	28,3 <sup>15</sup>	

\*Вычислено исходя из данных для кислотной диссоциации бензойных кислот<sup>4</sup>.

ЖЖВычислено исходя из данных для кислотной диссоциации фенолов<sup>4</sup>.

ЖЖЖВычислено исходя из данных для щелочного гидролиза фенолтозилатов<sup>6,7</sup>.

ЖЖЖЖВычислено исходя из данных для щелочного гидролиза фенолтозилатов, принимая  $\Delta \rho_{\text{в}}^{\circ} = a_{\text{жв}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ <sup>7</sup>

тетрабутиламмония и тетраэтиламмония величина  $\rho^{\circ}$  увеличивается и электрофильность среды уменьшается по сравнению с водой<sup>7</sup>. Так, например, переход от воды к 7,75 моляльному раствору бромистого тетрабутиламмония увеличивает  $\rho^{\circ}$  примерно на одну единицу. Эффективная электрофильность такой среды сравнима с таковой для системы  $\text{H}_2\text{O}$ -ДМСО (50 %).

Величина  $E = \text{II},1$  для 2,25 молярного раствора (соответствует 6,6 моляльному раствору)  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ , найденная исходя из  $\Delta\rho_{\text{B}}^{\circ} = \rho_{\text{B}}^{\circ} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$  щелочного гидролиза фенолбензоатов, близка к значениям  $E = 8,1$  и  $E = \text{II},0$ , вычисленным для 7,75 моляльного раствора  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ , исходя из величин  $\text{pK}_{\text{a}}$  бензойных кислот и фенолов, соответственно.

Следует отметить, что приведенные в настоящей работе значения  $E$  для солевых растворов бромистого тетрабутиламмония практически совпадают с величинами  $E$ , опубликованные в этом выпуске сборника<sup>16</sup>.

На рис. 4 представлена зависимость  $\lg k$  щелочного гидролиза от  $\sigma^{\circ}$  для различных сред.

Для этих сред можно наблюдать две симметричные изопараметрические точки. Первая из них наблюдается при  $\sigma^{\circ} = -0,95$ , где пересекаются прямые для воды: для 5,3 молярного раствора  $\text{NaClO}_4$ , 5,3 молярного раствора  $\text{NaCl}$  и 80%-ного водного раствора ДМСО<sup>8</sup>. При  $\sigma^{\circ} = 0,95$  пересекаются прямые для воды с прямыми для растворов бромистого тетрабутиламмония и тетраэтиламмония.

Можно полагать, что в случае указанных двух групп сред скорость реакции гидролиза бензоатов определяется двумя различными взаимодействиями между растворенным субстратом и средой.

Качественное различие между влияниями указанных сред проявляется также в зависимостях величин  $\Delta \lg k_{\text{B}}^{\circ}$  от  $\Delta \rho_{\text{B}}^{\circ}$  (см. рис. 5), где  $\Delta \lg k_{\text{B}}^{\circ} = \lg k_{\text{B}}^{\circ} - \lg k_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$  и  $\lg k_{\text{B}}^{\circ}$  относится к незамещенному фенолбензоату.

Для 80%-ного раствора ДМСО, 5,3 молярного раствора  $\text{NaClO}_4$  и 5,3 молярного раствора  $\text{NaCl}$  соблюдается следующая линейная зависимость:

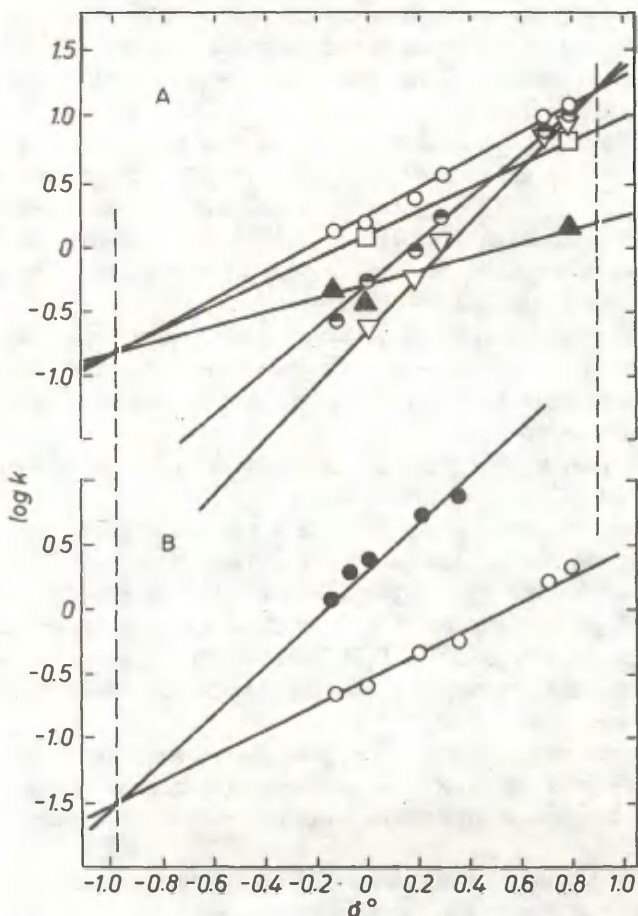


Рис. 4. Зависимость  $\lg k$  щелочного гидролиза замещенных фенолбензоатов  $C_6H_5COOC_6H_4-X$  от  $\sigma^\circ$  в различных средах. А) при  $50^\circ C$ , В) при  $25^\circ C$ .

- —  $H_2O$ ; □ —  $5,3 M NaCl$ <sup>5</sup>; ▲ —  $5,3 M NaClO_4$ <sup>5</sup>;
- —  $2,25 M Et_4NBr$ ; ▽ —  $2,25 M n-Bu_4NBr$ ;
- —  $80\%$ -ный раствор ДМСО<sup>8</sup>.

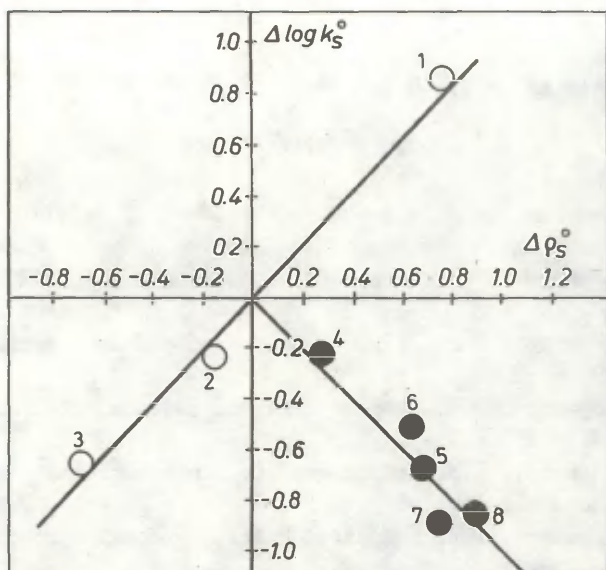


Рис. 5. Зависимость величин  $\Delta \lg k_s^0 = \lg k_s^0 - \lg k_{H_2O}^0$  фенилбензоата от  $\Delta \rho_s^0 = \rho_s^0 - \rho_{H_2O}^0$  для различных водных сред.

1. 80%-ный ДМСО<sup>8</sup>
2. 5,3 М NaCl<sup>5</sup>
3. 5,3 М NaClO<sub>4</sub><sup>5</sup>
4. 1 М Et<sub>4</sub>NBr
5. 2,25 М Et<sub>4</sub>NBr
6. 3,24 М Et<sub>4</sub>NBr
7. 1 М n-Bu<sub>4</sub>NBr
8. 2,25 М n-Bu<sub>4</sub>NBr



$$\Delta \lg k_{\text{с}}^{\circ} = 0,114 (\pm 0,001) + 1,02 (\pm 0,01) \Delta \rho_{\text{с}}^{\circ}$$

Для солевых растворов бромистого тетрабутиламмония и тетраэтиламмония наблюдается линейность с обратным знаком наклона:

$$\Delta \lg k_{\text{с}}^{\circ} = 0,060 (\pm 0,111) - 1,12 (\pm 0,17) \Delta \rho_{\text{с}}^{\circ}$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Steigman, D. Sussman, J. Am. Chem. Soc., 89, 6406 (1967).
2. J. Steigman, D. Sussman, J. Am. Chem. Soc., 89, 6400 (1967).
3. В.М. Нуммерт. Реакц. способн. орг. соедин., 15, 423 (1978).
4. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 17, 293 (1980).
5. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин., 14, 273 (1977).
6. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, И.Г. Алакиви. Реакц. способн. орг. соедин., 15, 138 (1978).
7. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин., 19, 62 (1982).
8. В.М. Нуммерт, М.Х. Ээк, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин., 18, 350 (1981).
9. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяэ), В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 9, 697 (1972).
10. Препаративная органическая химия, ред. Н.С. Вульфсона. Изд. хим. лит., 1959, 888 стр.
11. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, том 5(П), Москва, 1979.
12. И.А. Коппель, А.И. Пав. Реакц. способн. орг. соедин., 11, 139 (1974).
13. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. "Химия", 1977, стр. 332.
14. В.М. Нуммерт. Реакц. способн. орг. соедин., 18, 268 (1981).

15. И.А. Кошпель, А.М. Пав, М.М. Карельсон, Д.Б. Кошпель.  
Реакц. способн. орг. соедин., 13, 463 (1976).
16. И.А. Кошпель, Д.Б. Кошпель. Реакц. способн. орг. соедин.,  
21, 106 (1984).

УДК 547.26 : 541.121/123

## $E_T$ -ПАРАМЕТРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

И.А. Коппель, Д.Б. Коппель

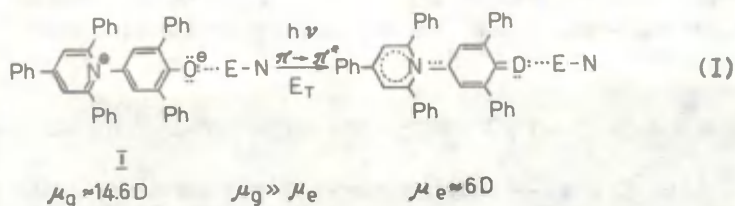
Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского  
государственного университета, 202400 Тарту, Эст. ССР

Поступило 28 декабря 1983 г.

Определены  $E_T$ -параметры брутто-полярности водных растворов различных электролитов ( $Bu_4NBr$ ,  $LiCl$ ,  $KBr$ ,  $Me_4NCl$ ,  $NaClO_4$ ,  $NaCl$ ). Найдено, что указанные величины зависят существенно как от концентрации, так и от природы добавленной соли. Установлено, что добавки тетрабутиламмоний бромида и тетраметиламмоний хлорида уменьшают электрофильную сольватирующую способность воды, в то время, как увеличение концентрации остальных электролитов ее увеличивает.

Для сравнения изучено и влияние добавок  $Bu_4NBr$  на УФ  $n \rightarrow \pi^*$  переходы ацетона и  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходы пикрат иона, а также и добавок некоторых других солей на последний процесс.

К настоящему времени базирующиеся на измерениях сольватационных сдвигов длинноволнового максимума поглощения ( $\pi \rightarrow \pi^*$  переход, см. схему (I)) N-фенолпиридиний-бетаина (I)  $E_T$ -параметры эффективной сольватирующей способности растворителей известны для многих индивидуальных и смешанных растворителей (см. работы<sup>1-4</sup> и приведенные там ссылки).



Насколько нам известно, до сих пор<sup>ж</sup> практически незатронутым является, однако, изучение влияния природы и концентрации добавок различных электролитов на  $E_T$ -параметры растворителей, в первую очередь, воды.

С другой стороны, исследование влияния солевых эффектов на УФ-спектры соединений различных типов ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  к  $n \rightarrow \sigma^*$  переходы в нитробензолах, фенолят-ионах, ацетоне и т.д.) в водных растворах показывает<sup>б</sup>, что существенное варьирование природы и концентрации добавленного электролита влечет за собой и значительные изменения какущейся сольватирующей способности<sup>б</sup> (полярность, электрофильность и т.д.) самого растворителя. В частности, установлено, что, как правило, добавки солей с относительно небольшим неорганическим катионом ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и др.) ответственны за увеличение электрофильной сольватирующей способности воды, в то время как поведение (направленность сольватохромного сдвига) органических тетраалкиламмоний-катионов носит более сложный характер<sup>жж</sup>. Использование  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода нитробензола в качестве вто-

<sup>ж</sup>Приведена I лишь  $E_T$ -величина для чистого тетрагексиламмоний-бензоата.

<sup>жж</sup>По имеющимся данным<sup>7</sup>, добавки электролитов любой природы ведут к уменьшению статической диэлектрической проницаемости воды.

ричного стандартного процесса позволяло прийти<sup>5</sup> к предварительным полуквантитативным оценкам  $E$ -параметров электрофильности<sup>6</sup> водных растворов  $\text{LiCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Поскольку согласно первичному определению<sup>6</sup> эти параметры вычисляются согласно формуле:

$$E = E_p - 25.10 - 14.84(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) - 9.59(n^2 - 1)(n^2 + 2) \quad (2)$$

где  $\epsilon$  и  $n$  — соответственно макроскопическая диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя

исходя из соответствующих  $E_T$ -параметров, то для сравнения с вышеуказанными результатами, а также и для некоторых практических целей, нами в настоящей работе определены  $E_T$ -параметры водных растворов некоторых солевых электролитов. Для сравнения с полученными результатами изучено и влияние тетрабутиламмоний бромид на  $n \rightarrow \pi^*$  переход ацетона и  $\pi \rightarrow \pi^*$  переход пикрат-аниона, в случаях которых следует ожидать<sup>1,4-6</sup>, что влияние факторов полярности и электрофильности будет аналогичным с их воздействием на частоту максимума  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода  $N$ -фенолпиридиний бетамна (I).

#### Экспериментальная часть

Использовался тот же препарат  $N$ -фенолпиридиний бетамна, что и в наших предыдущих работах<sup>4</sup>. Перед приготовлением методом последовательных разбавлений растворов электролитов необходимой концентрации, соли очищались перекристаллизацией. В частности, для очистки  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  применялась методика, описанная Стайгманом и Суссманом<sup>3</sup>.

Концентрация  $N$ -фенолпиридиний бетамна и пикрат-аниона была  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  моль/л, а ацетона около  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  моль/л. Для обеспечения присутствия двух первых индикаторных веществ в анионной форме, к их водным растворам соответствующих солей добавлялось небольшое количество концентрированного водного раствора  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  или  $\text{NaOH}$ . Растворимость  $N$ -фенолпиридиний бетамна как в чистой воде, так и в водных растворах таких электролитов как  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Me}_4\text{NCl}$  слишком ма-

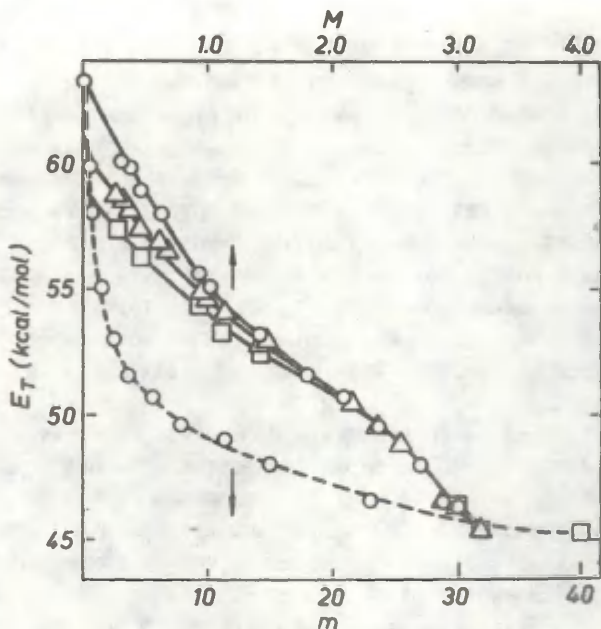


Рис. 1. Зависимость галохрезных сдвигов  $E_T$ -параметров от молярной и моляльной концентрации  $Ba(NO_3)_2$  в воде при 25, 50 и 75°C. Сплошная линия — молярная концентрация соли, пунктирная линия — моляльная концентрация электролита.  $\circ$  — 25°C,  $\triangle$  — 50°C,  $\square$  — 75°C. В координатах  $E_T - \sqrt{M}$  настоящий график превращается в пучок трех пересекающихся при  $M \approx 1.8-2.0$  ( $\sqrt{M} = 1.35-1.45$ ) прямых, которые при еще больших концентрациях неразличимы друг от друга для различных температур.

ла для измерения его спектров поглощения. Поэтому изучение влияния концентрации указанных электролитов на положение длинноволнового сольватохромного максимума указанного бетаина проведено в присутствии постоянного относительно малого количества метилового спирта ( $N_{\text{ROH}} = 0.218$ ). Растворимость бетаина в водных растворах тетрабутиламмоний бромиды, однако, вполне достаточна для соответствующих спектральных измерений. Растворимость гораздо менее липофильного по сравнению с N-фенол-пиридиний бетаионом пикрат-аниона, достаточна и для изучения влияния других рассмотренных в настоящей работе сильных электролитов на его спектр поглощения в воде. Следует особо отметить, что более концентрированные водные растворы  $\text{Bu}_4\text{NBrg}$  характеризуются весьма высокой вязкостью, а их плотность существенно превышает плотность чистой воды (так, например, для 3.0 молярного раствора  $d_{50^\circ\text{O}} = 1.046 \text{ г/см}^3$ ).

Спектры поглощения записывались на спектрофотометре Hitachi EPS-3T в термостатированных кюветах. Длина оптического пути луча — 1 см. Использовалась дифференциальная методика: изучаемый раствор индикатора и электролита сравнивали с раствором электролита той же концентрации в компенсационной кювете.

Результаты измерений приведены в таблицах I--4. Зависимость галохромных сдвигов энергий спектральных переходов, соответствующих максимуму поглощения изученных индикаторов, от природы и концентрации электролита представлена на рис. I--3.

#### Обсуждение результатов

Из таблиц I--4 и рисунков I--3 видно, что как направление, так и интенсивность галохромных сдвигов  $E_T$ -параметров водного или воднометанольного растворов, так и энергий  $E_T^1 \pi \rightarrow \pi^*$  переноса пикратаниона и  $n \rightarrow \pi^*$  переноса ацетона в воде в весьма значительной мере зависят от концентрации и природы добавленного электролита.

Таблица I

Галохромные сдвиги частоты максимума длинноволновой полосы поглощения N-фенол-пиридиний бетаина в водных растворах тетрабутиламмоний бромиде при 25, 50 и 75°C<sup>a</sup>

М	m	25°		50°		75°		
		$\lambda_{\max}$	$E_T$	$\lambda_{\max}$	$E_T$	$\lambda_{\max}$	$E_T$	
I.	0	0	453	63.1	-	61 <sup>б</sup>	-	59 <sup>б</sup>
2.	0.29	0.31	477	59.9	487	58.7	499	57.3
3.	0.36	0.39	-	-	489	58.4	-	-
4.	0.39	0.43	478	59.8	492	58.1	-	-
5.	0.45	0.50	486	58.8	500	57.2	507.5	56.3
6.	0.61	0.71	494	57.9	503.5	56.8	-	-
7.	0.92	1.20	515	55.5	523	54.7	527	54.3
8.	1.00	1.36	-	-	524	54.6	-	-
9.	1.01	1.40	520	55.0	532 <sup>б</sup>	53.7 <sup>в</sup>	538 <sup>в</sup>	53.1 <sup>б</sup>
10.	1.42	2.40	538	53.1	542	52.7	547	52.3
11.	1.43	2.40	-	-	540	52.9	-	-
12.	1.80	3.83	555	51.5	-	-	-	-
13.	1.86	4.05	-	-	555	51.5	-	-
14.	2.10	5.65	564	50.7	-	-	-	-
15.	2.16	5.93	-	-	566	50.5	-	-
16.	2.36	7.91	576	49.6	577	49.5	-	-
17.	2.54	11.40	587	48.7	-	-	-	-
18.	2.56	11.40	-	-	585	48.9	-	-
19.	2.69	14.80	596	48.0	-	-	-	-
20.	2.88	23.0	614	46.6	613 <sup>г</sup>	46.6 <sup>г</sup>	616 <sup>г</sup>	46.6 <sup>г</sup>
21.	2.90	23.0	-	-	615	46.5	-	-
22.	3.00	30.2	616	46.4	617	46.3	617	46.3
23.	3.20	40.0	-	-	631	45.3	632	45.2

а --  $\lambda_{\max}$  даны в нанометрах,  $E_T$  в ккал/моль, М -- молярная,

а m -- молярная концентрация соли в воде при 25°C.

Значение  $E_T$  для чистой воды (M=m=0) заимствовано из работ<sup>1-3</sup>.

б -- экстраполяция, в -- при M = I, II, г -- при M = 2.82.



Таблица 8

Галохромы сдвига частоты максимума длинноволновой полосы поглощения и фенол-три-деней бетанна в зависимости от природы и концентрации некоторых сильных электролитов в водном метаноле ( $N_{CH_3OH} = 0,218$ ) при  $25^\circ C$

	IaCl		NaCl		NaClO <sub>4</sub>		KBF <sub>4</sub>		Me <sub>4</sub> NCl		Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	
	M	$\lambda_{max}$	M	$\lambda_{max}$	M	$\lambda_{max}$	M	$\lambda_{max}$	M	$\lambda_{max}$	M	$\lambda_{max}$
1.	0	483	0	483	0	488	0	483	0	483	0	483
2.	1.29	480	1.09	482	0.33	473.5	60.4	0.78	480	59.5	0.42	488
3.	1.43	480	2.10	483	0.55	472	60.6	0.98	479	59.7	2.98	497
4.	2.43	477	3.10	480	1.04	468.5	61.0	1.40	479	59.7	2.98	503
5.	4.14	472.5	60.5	1.19	468	61.1	1.80	478	59.8			
6.	5.25	469.5	60.9	1.42	467	61.2	2.07	478	59.8			
7.	7.71	463	61.8	1.64	460	61.5	2.22	475	60.2			
8.	8.14	463	61.8	1.81	465	61.5						
				2.51	462	61.9						
				2.97	464	61.6						
				3.79	460	62.2						
				4.82	458	62.3						
				4.94	457.5	62.5						

112

$\lambda_{max}$  даны в нанометрах,  $E_T$  в ккал/моль, M — в моль/л.

Галохромные сдвиги энергии  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода пикрат-аниона в водном растворе некоторых сильных электролитов<sup>а</sup>

	$\text{Bu}_4\text{NEBr}$		$E_T^0$	$\text{KBr}$		$E_T^0$	$\text{LiClO}_4$		$\text{Me}_4\text{NO}_4^+$	
	$M$	$\lambda_{\text{max}}$		$M$	$\lambda_{\text{max}}$		$M$	$\lambda_{\text{max}}$	$M$	$\lambda_{\text{max}}$
1.	0	356	80.3	0	356	80.3	0	356	80.3	
2.	0.48	362	79.0	2.30	359	79.6	2.2	355	80.5	
3.	0.62	363	78.8	4.54	362.5	78.9	4.6	354	80.6	
4.	0.74	364	78.5				7.2	354	80.6	
5.	1.14	369	77.5				9.2	352	81.2	
6.	1.47	371	77.1				11.4	351	81.4	
7.	1.86	372	76.9							
8.	2.19	372.5	76.7							
9.	2.48	372	76.9							
10.	3.00	375	76.2							

а ---  $\lambda_{\text{max}}$  в нанометрах,  $E_T^0 = \nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\times 10^{-3}$  в ккал/моль,  
 $\nu_{\text{max}}$  --- соответствующая  $\lambda_{\text{max}}$  частота в обратных сантиметрах,  $M$  --- в моль/л.

б --- Данные из работы<sup>4</sup>.

Таблица 4

Галохромные сдвига энергии  $n \rightarrow \pi^*$  перехода ацетона  
в водном растворе тетрабутиламмоний бромид<sup>а</sup>

	М	$\lambda_{\max}$	$E_T^N$		М	$\lambda_{\max}$	$E_T^N$
1.	0	265	107.9	4.	2.27	271.5	105.3
2.	0.81	267	107.1	5.	3.00	274	104.3
3.	1.51	268.5	106.5				

а —  $\lambda_{\max}$  в нанометрах,  $E_T^N = \nu_{\max}^N (\text{см}^{-1}) \times 2.859 \times 10^{-3}$   
ккал/моль, М — в моль/л.

#### 1. Галохромный эффект водных растворов тетрабутил- аммоний галоидов на $E_T$ -параметры

Из рис. 1 видно, что добавки  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  к водному раствору  $\text{N}$ -фенолпиридиний бетанина ответственны за весьма значительный bathochромный сдвиг частоты максимума длинноволновой полосы поглощения этого соединения. Действительно, варьирование концентрации этого электролита от нуля до 3,2 моль/л уменьшает энергию  $n \rightarrow \pi^*$  перехода почти на 18 ккал/моль (или 6250 обратных сантиметров), что составляет около 2/3 от всего диапазона экспериментально измеренных величин  $E_T$ .

Другими словами, добавки  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  способны уменьшать брутто-полярность воды вплоть до<sup>+</sup> соответствующих величин

<sup>+</sup>Заметим, что найденная нами для 3.2 М раствора  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  величина  $E_T$  (45.2 ккал/моль) практически совпадает с определенной для чистого жидкого  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONeC}_4$  (44.3 ккал/моль)<sup>1</sup>. Отметим также, что достигнутая нами при  $> 50^\circ\text{C}$  концентрация  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  3.2 М является довольно близкой к теоретически максимально возможной. Иными словами, допущению (см. также стр. 110), что плотность чистого плавленого  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  составляет 1.05--1.06 г/см<sup>3</sup> соответствует его молярность 3.26--3.29 моль/л.

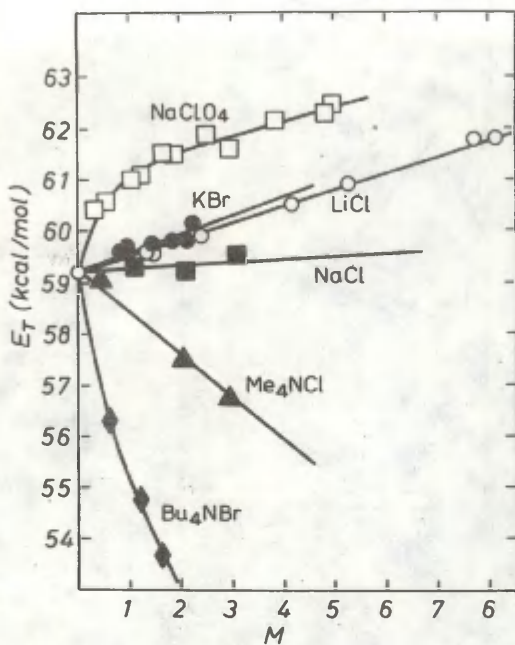


Рис. 2. Зависимость галохромных сдвигов  $E_T$ -параметров от молярной концентрации некоторых электролитов в водном метаноле ( $n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.218$ ) при  $25^\circ\text{C}$ .

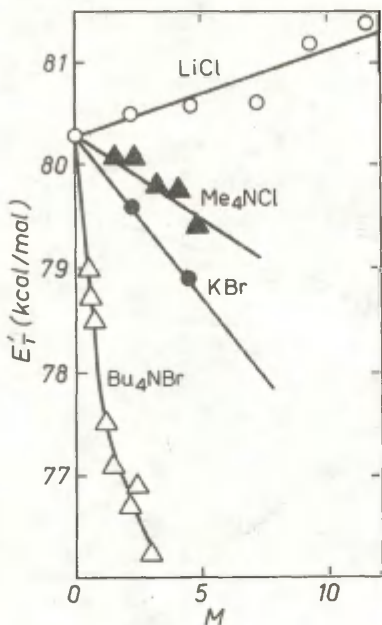


Рис. 3. Зависимость галохромных сдвигов энергии  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода  $E_T'$  пикрат-аниона в водных растворах некоторых электролитов.

для ДМСО ( $E_T = 45.0$  ккал/моль)<sup>4</sup> или ацетонитрила ( $E_T = 45.7$  ккал/моль)<sup>4</sup>. Вышеизложенные факты, по крайней мере, формально не противоречат схеме (I) и уравнению (2), согласно которым влияние сольватационных взаимодействий, в том числе и модифицированных присутствием добавок электролитов,

на  $E_T$ -параметры сводится к совместному воздействию эффектов полярности (функция от диэлектрической проницаемости среды), поляризуемости (измеряемой функцией  $(n^2-1)/(n^2+2)$  из показателя преломления среды  $n$ ) и электрофильности  $E$  индивидуального или многокомпонентного растворителя<sup>6</sup>. При этом простой расчет согласно формуле (2) показывает (см. табл. 5), что несмотря на значительное изменение абсолютных величин  $\epsilon$  и  $n$  вышеуказанное уменьшение брутто-величин  $E_T$ -параметров при переходе из воды в 3.2 М раствор  $Vu_4NBz$  связано, главным образом, падением электрофильности среды по мере увеличения концентрации соли. Следует отметить, что приведенные в последней графе табл. 5 параметры электрофильности  $E$  носят пока оценочный характер. Тем не менее, неопределенность их численных значений при  $M \geq 2.0$ , вызванная некоторой неопределенностью вклада влияния фактора полярности\* вряд ли превышает 1—1.5 ккал/моль. Из табл. 5 видно, что уменьшение параметров электрофильности указанной системы является более резким при низких и умеренных концентрациях  $Vu_4NBz$  (до 1—1,5 М), в то время как в более концентрированных растворах величина  $E$  меняется менее круто. Со сказанным согласуется и характер своеобразного термохромного эффекта, интенсивность (последняя может быть выражена при фиксированных значениях  $M$  через разности в значениях  $E_T$  на кривых зависимостей  $E_T$  от  $M$  при различных температурах) которой находится в антибазной зависимости от концентрации добавленного электролита  $Vu_4NBz$ . Так, из рис. 1 видно, что величина указанного эффекта больше всего (до 2 ккал/моль при изменении температуры на 25°C) при относительно низких концентрациях  $Vu_4NBz$ . С повышением концентрации последнего величина термохромного эффекта уменьшается, а начиная примерно с двухмолярного раствора  $E_T$ -параметры больше практически не проявляют чувстви-

ж В литературе<sup>7</sup> приведено лишь значение  $\epsilon$  для одномолярного раствора  $Vu_4NBz$  в воде. При вычислениях в настоящей работе до 2М подразумевалось монотонное уменьшение  $\epsilon$  с наклоном 27.7 единиц на моль/л. В интервале концентрации от 2 до 3,2 М принят вдвое меньший наклон изменения  $\epsilon$  с концентрацией  $Vu_4NBz$ .

Таблица 5

Оценка вкладов влияния полярности ( $\gamma Y = 14.84(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$ ), поляризуемости ( $pP = 9.59(n^2-1)(n^2+2)$ ) и электрофильности  $E$  (ур. (2)) водного раствора  $В_{ц}NBг$  на его брутто-параметры  $E_T$  сольватирующей способности<sup>а</sup>

M	$E_T$	$\epsilon^б$	$\gamma Y$	$n^в$	pP	E	
0	63,1	78,3	14,3	1,333	2,0	21,7	
0.5	58.2	(64.5)	14.2	1.358	2.1	16.8	
1.0	55.1	50.6 <sup>7</sup>	14.0	1.383	2.2	13.8	
1.5	52.7	(36.8)	13.7	1.410	2.4	11.5	
2.0	50.9	(22.9)	13.1	1.433	2.5	10.2	
2.25	49.9	(19.5)	12.8	1.447	2.6	9.4	
2.35	49.6	(18.1)	12.6	1.453	2.6	9.3 <sup>г</sup>	
2.50	48.9	(16.0)	12.4	1.460	2.6	8.8	
2.75	47.7	(12.6)	11.8	1.473	2.7	8.1	
3.0	46.3	(9.1)	10.8	1.486	2.8	7.6	
3.2	45.2	(6.3)	9.5	1.497	2.8	7.8	
		-17.9 <sup>д</sup>			-4.8 <sup>е</sup>	+0.8 <sup>е</sup>	-14.1 <sup>е</sup>

- а -- Величины  $E$  вычислены по формуле (2) из текста, размерность -- ккал/моль.
- б -- Оценочные значения (см. текст) приведены в скобках.
- в -- Эта работа, 25<sup>о</sup>С.
- г -- В работе<sup>9</sup> на основе косвенных данных приведено весьма близкое значение  $E$  (9.8). См. также работу<sup>10</sup> в этом сборнике.
- д -- Брутто-эффект среды на  $E_T$ -параметры при переходе из чистой воды в 3.2 М раствор  $В_{ц}NBг$ .
- е -- Общее изменение вкладов отдельных видов сольватационных взаимодействий на брутто-параметры  $E_T$  при переходе из чистой воды в 3.2 М раствор  $В_{ц}NBг$ .

тельность к варьированию температурного фактора. Аналогично изученному ранее влиянию температуры<sup>II</sup> на сольватохромные эффекты среды, повышение температуры также действует в направлении уменьшения галохромных эффектов на  $E_T$ -параметры. Об этом свидетельствует и уменьшение последних при увеличении температуры вследствие относительной дестабилизации более полярного и более основного исходного (невозбужденного) состояния перехода (I) посредством ослабления или выключения сольватации исходного красителя молекулами электрофила (водородная связь и т.д.) или диполярного растворителя.

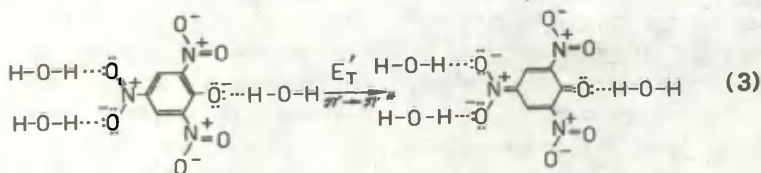
Кажется, что простейшим объяснением наблюдаемого хода зависимости величин  $E_T$  от концентрации  $Vu_4NBr$  является гипотеза о своеобразной относительной дестабилизации молекул растворенного вещества (красителя), основного состояния перехода (I), добавками  $Vu_4NBr$  путем иммобилизации и дезактивации молекул воды как электрофильно сольватирующих агентов по механизму<sup>7, 12</sup> проникновения  $Vu_4NBr$  в трехмерные кластеры воды и укрепления структуры последней под воздействием гидрофобных взаимодействий между молекулами воды и объемистым липофильным тетраалкиламмоний катионам. Определенная роль при воздействии на структуру и сольватирующую способность воды, видимо, принадлежит и бромид-аниону<sup>13</sup>.

Другими словами, происходит замена относительно сильной гидрофильной сольватации красителя молекулами "обычной" воды на сольватационные взаимодействия между бетаином и молекулами структурно-упрочненной гидрофобной гидратацией  $Vu_4NBr$  воды. Естественно, что указанный процесс сопровождается существенным уменьшением как электрофильной сольватирующей способности воды (почти до уровня электрофильности весьма слабо-электрофильного растворителя, трет.- $C_4H_9OH^4$ ), так и ее диэлектрической проницаемости (полярность) и изменением показателя преломления (поляризуемость), что, в свою очередь, и в конечном счете ответственны за изменения брутто-параметров  $E_T$  среды. Эффект прямой ассоциации электрофила ( $Vu_4N^+$ ) с анионом-бетаином по схеме (I), по всей видимости, полностью отсутствует.

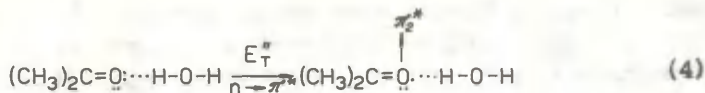


Судя по рис. 1 (характер хода изменения величин  $E_T$  с концентрацией  $Vu_4NBg$  и совпадение отдельных кривых для различных температур при больших концентрациях соли), переход от ординарной трехмерной структуры воды к ее структурно-упрочненному состоянию завершается в относительно концентрированных  $\rightarrow 1,8-2,0$  М-растворах  $Vu_4NBg$  (см. рис. 1, а в частности зависимость величин  $E_T$  от моляльной концентрации  $Vu_4NBg$ ). Указанный факт хорошо согласуется и с результатами работ <sup>14</sup>, где высказано предположение, что  $Vu_4NBg$  образует устойчивый клатрат-гидрат с 14 молекулами воды. Дальнейшее увеличение концентрации  $Vu_4NBg$  уменьшает еще на несколько единиц величину  $E_T$ . Однако с этим больше не сопровождается различная для различных температур концентрационная зависимость  $E_T$ , т.е. измеренные при достаточно высокой фиксированной концентрации соли величины  $E_T$  практически совпадают друг с другом при разных температурах. Отсюда напрашивается вывод, что интенсивность гидрофильной сольватации красителя "нормальной" водой (низкие концентрации  $Vu_4NBg$ ) более чувствительна к влиянию температуры, чем сольватационные взаимодействия между указанным растворенным веществом и структурно-упрочненной водой (высокие концентрации соли).

Направленность общего характера влияния водных растворов  $Vu_4NBg$  на брутто-энергии  $\mathcal{I} \rightarrow \mathcal{I}^*$  перехода (3)  $E_T'$  в пикрат-анионе (см. рис. 3 и табл. 3, а также работу <sup>4</sup>):



и энергии  $\mathcal{I} \rightarrow \mathcal{I}^*$  перехода  $E_T''$  в ацетоне (см. табл. 4 и работу <sup>4</sup>):



аналогична вышерассмотренной в случае  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода (I). В обоих случаях<sup>5, 6</sup> уменьшение как электрофильности, так и диэлектрической проницаемости среды должно привести из-за относительной дестабилизации основного состояния к уменьшению энергии спектрального перехода  $E_T^I$  или  $E_T^{II}$ . В случае пикрат-аниона ситуацию, видимо, усложняет электрофильная сольватация молекулами воды<sup>\*</sup> или других электрофилов  $\text{EN}$  трех нитрогрупп в орто- и пара-положениях к  $\text{O}^-$  группе, которая должна проявлять противоположный (относительная стабилизация возбужденного состояния) по сравнению с сольватацией  $\text{O}^-$  группы эффект на энергию перехода  $E_T^I$ . Иными словами, большей электрофильности среды должны соответствовать и более низкие энергии возбуждения аниона. В результате взаимнокомпенсирующей роли влияния сольватации пикрат-иона молекулами воды общий брутто-эффект среды получается меньше, чем при отсутствии возможности электрофильной стабилизации возбужденного состояния аниона. По-видимому, отчасти из-за этого, а отчасти из-за меньшей разности в дипольных моментах основного и возбужденного состояний, изменение величин  $E_T^I$  при переходе из воды в 3 М раствор  $\text{Vc}_4\text{NBg}$  (4,1 ккал/моль) составляет примерно 25% из соответствующего изменения величин  $E_T$  при аналогичном переходе. Такого же порядка и уменьшение энергии возбуждения  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода ацетона при переходе из воды в 3М раствор  $\text{Vc}_4\text{NBg}$ . Вопрос о вкладе различных по своей природе сольватационных взаимодействий на последний процесс был уже обсужден ранее<sup>5, 6</sup>.

Заканчивая рассмотрение влияния добавок тетраалкилам-

\* Ради простоты на схеме (3) показана лишь электрофильная сольватация одной нитрогруппы.

моний галогидов на частоты спектральных переходов (I), (3) и (4) в воде можно для сравнения отметить, что добавки другого электролита этого типа,  $\text{Me}_4\text{NCl}$ , к чистой воде также вызывает батохромный сдвиг как  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов пикрат-аниона, так и  $n \rightarrow \pi^*$  перехода ацетона.

## 2. Галохромные эффекты на $E_T$ -параметры в водном метаноле $n_{\text{MeOH}} = 0.218$ )

Аналогично водной среде, добавки  $\text{Bu}_4\text{NBz}$  и в присутствии относительно умеренных добавок метанола вызывает значительный красный сдвиг максимума длинноволнового максимума перехода (I). Так, в одномолярном растворе он составляет 3,9 ккал/моль, что примерно дважды меньше, чем уменьшение  $E_T$  величин под влиянием  $\text{Bu}_4\text{NBz}$  при переходе из воды в I M раствор этой соли ( $\Delta E_T \approx 8$  ккал/моль). Существенное уменьшение  $E_T$ -параметров характерно и растворам тетраметиламмоний хлорида, где величина  $\Delta E_T$  составляет в среднем около 0,8 ккал/моль при изменении молярной концентрации соли на одну единицу. По всей видимости, эти факты говорят за то, что с переходом из чистой водной среды к ее метанольному раствору направление и механизм влияния добавок четвертичных аммониевых солей на  $\pi \rightarrow \pi^*$  переход красителя (I) остаются в общих чертах неизменными, несмотря на вышеуказанное ощутимое ослабление интенсивности структурирующего эффекта солей этого типа в присутствии добавок метанола к воде.

Однако из рис. 2 видно, что переход от тетраалкиламмониевых солей к растворам некоторых галогенидов щелочных металлов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{LiCl}$ ) и перхлората натрия кардинально меняет направленность проявляемого  $E_T$ -параметрами галохромного эффекта. Иными словами, в данном случае имеет место уже гипсохромный сдвиг частоты длинноволнового максимума  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода N-фенолпиридиний бетаина при замене воднометанольной среды на концентрированные растворы указанных электролитов. При этом видно (см. рис. 2), что при фиксированном противоионе замена четвертичного органического катиона на неорганический катион малых размеров вызывает довольно значитель-

ное изменение в энергиях спектрального перехода. Так, переходу от  $Vu_4NBg$  к  $KBg$  соответствует в 1М растворе изменение  $E_T$  на 4,3 ккал/моль, а соответствующий сдвиг для 2М раствора уже составляет 6,8 ккал/моль. Несколько меньшим, хотя все еще весьма ощутимым является и переход от  $Me_4NCl$  к  $NaCl$  и  $LiCl$ , который в двухмолярном растворе результируется в изменениях  $E_T$ -параметров соответственно на 1,9 и 2,2 ккал/моль. С другой стороны, переход от  $NaCl$  к  $NaClO_4$  (при 2М  $\Delta E_T = 2,0$  ккал/моль) вызывает сравнимое увеличение брутто-полярности среды.

Аналогично вышерассмотренному случаю водных растворов  $Vu_4NBg$ , в рамках формальной модели, представленной уравнением (2), можно показать (см. табл. 6), что основной вклад из брутто-галохромного эффекта  $\Delta E_T$  в водном метаноле также принадлежит изменению (уменьшение в случае  $Vu_4NBg$  и  $Me_4NCl$  и увеличение для всех рассмотренных неорганических электролитов) электрофильной сольватирующей способности среды  $E$  под воздействием различных по своей природе электролитов<sup>11</sup>. Необходимо отметить, что в отличие от водных растворов четвертичных аммониевых солей (ср. также с табл. 5), эффект добавления неорганических электролитов на отдельные вклады изменения полярности (диэлектрической проницаемости) и электрофильности среды носит противоположный, взаимокомпенсирующий характер (см. табл. 6).

Как и в случае сравнения изменения параметров электрофильности растворов  $Vu_4NBg$  в воде и водном метаноле бросается в глаза, что эффект добавок хлористого лития на  $E_T$ -параметры водного метанола (3,6 ккал/моль при переходе в 8М раствор  $LiCl$ ) также значительно (около 3 раз) уступает аналогичному эффекту влияния  $LiCl$  на  $E$  параметры их водных

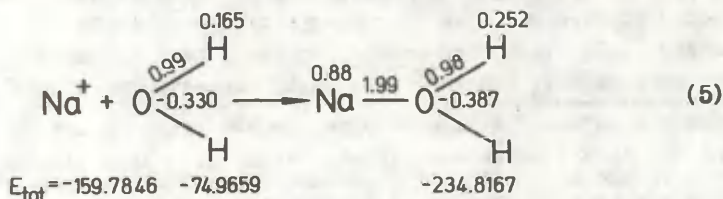
и Как и в случае водных растворов  $Vu_4NBg$  такой расчет, ввиду отсутствия экспериментальных данных по диэлектрическим постоянным и показателям преломления водно-метанольных растворов электролитов носит оценочный характер (см. табл. 6). Тем не менее, из-за низкой чувствительности при  $\epsilon \gg 5$  величин  $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$  от  $\epsilon$  и ввиду незначительного изменения функции  $(n^2-1)/(n^2+2)$  вероятные ошибки вычисленных  $E$  параметров вряд ли превышают 1—2,5 ккал/моль.

растворов без добавок метанола (по данным работы<sup>5</sup> увеличение величин  $E$  при переходе из воды в 8M раствор  $\text{LiCl}$  составляет 11.0 ккал/моль).

Направленность действия водных растворов  $\text{LiCl}$  на  $a \rightarrow \tilde{a}^*$  переходы ацетона и  $T \rightarrow T^*$  переходы пикрат-аниона также совпадает с только что рассмотренной в случае  $E_T$ -параметров.

Механизм воздействия минеральных солей на различные свойства их водных растворов носят, по всей видимости, даже более сложный характер, чем соответствующее влияние четвертичных аммониевых солей. Принято считать<sup>7, 12</sup>, что в противоположность последним неорганические электролиты, как правило, склонны к разупорядочиванию структуры их водных растворов, причем общий эффект должен, естественно, зависеть как от химической природы катиона, так и аниона. Сильное взаимодействие их с молекулами воды, входящими в качестве составных частей в трехмерный каркас структурированной воды, разрушает сетку внутримолекулярных водородных связей между соседними молекулами воды. Одновременно, как правило, может увеличиваться способность взаимодействующих с неорганическими катионами деструктурированных молекул воды к образованию водородных связей с другими растворенными веществами, находящимися в системе (см., однако<sup>13, 15</sup>).

Так, уже проведенный нами простой модельный неэмпирический расчет на базисе STO-3G показывает, что комплексообразование  $\text{Na}^+$  с одной молекулой воды, согласно схеме (5)\*,



\* На молекулярных диаграммах у атомов указаны формальные заряды по Малликену, у связей указаны их длины в ангстремах,  $E_{\text{tot}}$  — полная энергия в атомных единицах.

Таблица 6

Оценка вкладов полярности ( $\gamma Y = I4.84 (\xi-1)/(\xi+2)$ ) и электрофильности  $E$  водно-метанольных растворов ( $N_{MeOH} = 0.2I8$ ) некоторых электролитов на их  $E_T$ -параметры брутто-полярности среды<sup>a</sup>

M	Bu <sub>4</sub> NBr		Me <sub>4</sub> NOl			NaCl			
	E <sub>T</sub>	$\gamma Y^B$	E	E <sub>T</sub>	$\gamma Y^B$	E	E <sub>T</sub>	$\gamma Y^B$	E
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	59.2	I4.2	I7.9	59.2	I4.2	I7.9	59.2	I4.2	I7.9
0.5	56.5	I4.2	I5.2	-	-	-	-	-	-
I.0	55.3	I4.0	I4.2	58.5	I4.2	I7.4	59.4	I4.2	I8.I
I.5	54.2	I3.7	I3.4	58.0	I4.I	I6.8	-	-	-
2.0	53.2	I3.I	I3.0	57.6	I4.I	I6.4	59.5	I4.I	I8.3
3.0				56.8	I4.0	I5.7	59.5	I4.0	I8.4
4.0							59.6	I3.9	I8.6
	-6.0	-I.I	-4.9	-2.4	-0.2	-2.2	0.4	-0.3	0.7

a -- E -- параметры вычислены по формуле (2). Размерности всех приведенных в таблице величин в ккал/моль. Вклад фактора поляризуемости  $9.59(n^2-1)/(n^2+2)$  принят для всех систем постоянным и равным 2.0 ккал/моль. В последней строке таблицы приведены максимальные для данной системы изменения как величин  $E_T$ , так и соответствующих факторов полярности  $Y$  и электрофильности  $E$ . Приведенные в таблице величины  $E_T$  для различных значений  $M$ , получены интерполяцией концентрационных зависимостей на рис. 2.

ж	LiCl			KBr			NaClO <sub>4</sub>		
	Е <sub>T</sub>	уГ <sup>Г</sup>	Е	Е <sub>T</sub>	уГ <sup>В</sup>	Е	Е <sub>T</sub>	уГ <sup>В</sup>	Е
0	59.2	14.2	17.9	59.2	14.2	17.9	59.2	14.2	17.9
0.5	-	-	-	-	-	-	60.5	14.2	19.2
1.0	59.5	14.2	18.2	59.6	14.2	18.3	61.0	14.2	19.7
1.5	59.7	14.2	18.4	-	-	-	-	-	-
2.0	59.8	14.1	18.6	60.0	14.1	18.8	61.5	14.1	20.3
3.0	60.2	13.9	19.2	60.3	14.0	19.2	61.9	14.0	20.8
4.0	60.5	13.8	19.6				62.2	13.8	21.3
5.0	60.8	13.6	20.1				62.4	13.6	21.7
6.0	61.2	13.4	20.7						
7.0	61.5	13.3	21.1						
8.0	61.8	13.2	21.5						
	2.6	-1.0	3.6	1.1	-0.2	1.3	3.2	-0.6	3.8

б -- Использовались значения уГ для водного раствора  $Bu_4NBr$  (см. табл. 5).

в -- Использовались значения уГ для водного раствора  $NaCl$ ?

г -- Использовались значения уГ для водного раствора  $LiCl$ ?

приводит к существенному изменению распределения заряда по Малликену на атомах кислорода и, особенно, водорода (увеличение положительного заряда на 0,087 единицы).

Понятно, что помимо т.н. косвенного воздействия через изменение степени структурированности и сольватирующей способности молекул воды, добавленные к системе электрофилы (свободные катионы  $E^+$  или находящиеся в ионных парах ассоциаты с анионом  $E^+N^-$ ) могут и прямым комплексобразованием (в отличие от четвертичных аммониевых катионов) по схеме (1) или схемам (3) и (4) влиять на изменение

наблюдаемых ( $E_T$ ,  $E_T^I$ ,  $E_T^{\#}$  и др.) параметров в сторону их увеличения\* по мере увеличения концентрации минеральной соли путем сдвига сольватационного равновесия в сторону образования ассоциированных с  $E^+$  (или  $E^+N^-$ ) частиц растворенного вещества в невозбужденном состоянии.

Из табл. 6 видно, что при одинаковых концентрациях электролита водно-метанольные растворы  $NaClO_4$  обладают большей электрофильной сольватирующей способностью, чем растворы  $NaCl$ . Так, при  $M = 4$  моль/л указанный эффект составляет около 3 ккал/моль, что сравнимо с данными работы<sup>9</sup>, в которой из корреляционной зависимости величин  $\rho^{\circ}$  от параметров электрофильности для водных растворов указанных электролитов найдена величина 2.6 ккал/моль в пользу  $NaClO_4$ .

Возможно, что повышенная электрофильность растворов  $NaClO_4$  связана с ранее замеченной<sup>7</sup> ярко выраженной разрушающей структуру воды способностью перхлората. С другой стороны, на основе ИК-измерений<sup>7</sup> водных растворов  $NaClO_4$  и неэмпирических расчетов<sup>15</sup> гидратации перхлората вытекает, что последний проявляет лишь слабовыраженную тенденцию к гидратации. Не исключено также, что повышенная по сравнению с водными растворами  $NaCl$  электрофильность  $NaClO_4$  связана и с практической неспособностью перхлората ассоциироваться в ионные пары с катионами  $Na^+$  вследствие чего повышается относительная электрофильная стабилизация красителя (I) последними по сравнению с растворами  $NaCl$ <sup>13</sup>.

### 3. Галохромия величин $E_T$ в диметилсульфоксиде

Как видно из вышеизложенного, галохромные эффекты водных растворов как четвертичных аммониевых солей, так и неорганических электролитов тесно связаны с воздействием ионов ж-В случае перехода (3) добавки  $KBr$  несколько уменьшают  $E_T$  параметры (батохромный сдвиг). Возможно, что менее жесткий  $K^+$  ион, в отличие от  $I_4^+$  предпочтительнее вместо  $O^-$  группы ассоциируется с  $NO_2^-$ -группами, что должно и привести к красному сдвигу полосы поглощения (ср. с работой<sup>5</sup>).



на трехмерную структуру воды, вызывая либо структурно-упрочняющий, либо структуруразрушающий эффект, который в конечном счете сказывается и на поведении индикатора брутто-полярности среды-красителя-бетаина( $I^-$ ) - в водных растворах электролитов. Структура растворов ДМСО, видимо, отличается от таковой для водных растворов. Согласно распространенному мнению<sup>16</sup>, молекулы ДМСО ассоциированы в длиннее нитевидные цепи, в случае которых, по крайней мере, понятие упрочнения их структуры теряет вышеуказанный смысл.

Действительно, проведенные нами опыты показывают, влияние добавок  $Bu_4NBr$  и  $KBr$  на  $E_T$  величины в среде безводного ДМСО практически отсутствует, в то время как добавки  $NaClO_4$  по аналогии с водными растворами вызывает гипсохромные сдвиги  $E_T$ -параметров. Аналогичный, гораздо менее интенсивный синий сдвиг частоты максимума  $\mathcal{T} \rightarrow \mathcal{T}^*$  перехода (I) вызывает и  $Et_4NClO_4$ ,  $Bu_4NClO_4$ ,  $KBr$  и др. Более полное описание и обсуждение результатов как этих, так и других экспериментов по изучению природы и концентрации различных солей на  $E_T$ -параметры неводных сред будет опубликовано в одном из последующих сообщений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.
2. C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, *Liebings Ann. Chem.*, **1983**, 721.
3. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Sierman, F. Bohlmann, там же, **661**, I (1963).
4. И.А. Коппель, Д.Б. Коппель, этот журнал, **20**, 513, 536 (1983).
5. И.А. Коппель, А.И. Пав, М.М. Карельсон, Д.Б. Коппель, там же, **13**, 463 (1976).
6. I.A. Koppel, V.A. Palm, в книге N.B. Chapman, J. Shorter (Eds.), *Linear Free Energy Relationships*, Plenum, New York, 1972, Chapt.5 · I.A. Koppel, A.J. Paju, этот журнал, **11**, 139 (1974).
7. F. Franks (Ed.), *Water. A Comprehensive Treatise*,

8. J. Steigman, D. Sussman, J. Am. Chem. Soc., 89, 6400, 6406 (1967).
9. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, этот журнал, 19, 62 (1982).
10. В.М. Нуммерт, Р.В. Пярисмаа, М.В. Пийрсалу, этот журнал, 21, 91 (1984).
11. K. Dimroth, C. Reichardt, A. Schweig, Liebigs Ann. Chem., 669, 95 (1963).
12. G.E. Desnoyers, C. Jolicœur, глава I в книге J.O.M. Bockris, B.E. Conway (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Plenum, New York, 1969.
13. В принципе, проникновению электролита в структуру воды может сопутствовать гидрофильное взаимодействие между анионом и молекулами воды. При зафиксированной зарядности иона последнее тем сильнее, чем меньше ионный радиус аниона и больше плотность отрицательного заряда на его гидратационном центре. Связывая молекулы воды с добавленными к системе анионами, такая гидратация должна одновременно уменьшить активность молекул воды как доноров водородной связи и поэтому привести к определенному ослаблению взаимодействий между растворенным веществом (в данном случае -- красителем бетанином (I)) и молекулами воды. Объемистые анионы с высокой делокализацией заряда ( $\text{ClO}_4^-$ , тозилат-ион, пикрат-ион и др.) меньше всего склонны к подобному рода гидратации и поэтому при прочих равных условиях можно ожидать, что подавление добавками солей электрофильности воды в данном случае будет наименьшим. Одновременно, минимальной будет и ассоциация такого аниона с катионом (см. стр. 127). Интересная точка зрения на роль аниона высказана и в работе Д.А. Миргород, С.И. Сивакова. Ж. структ. химии, 20, 612 (1979).
14. S. Lindenbaum, J. Phys. Chem., 70, 3 (1966). Н.В. Кудрявцев, К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий. Теор. и эксп. химия, 4, 4 (1968).
15. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, этот журнал, 20, 3 (1983).
16. D. Martin, H. Nanthal, Dimethylsulfoxid, Berlin, 1971..

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

О. Экснер. Корреляционный анализ. Перспективы. ....	3
У.Х. Мёльдер, М.А. Коппель. Фотозлектронные спектры молекул. 6. Производные пиридина. ....	34
И.А. Коппель, В.А. Эйбер, У.Х. Мёльдер. Химические сдвиги протонов $\text{OH}$ -группы в бинарных смесях алифатических спиртов с апротонными растворителями. ....	47
А.Р. Шахкельдян, А.В. Иванов, С.С. Гитис. Влияние заместителей в реакции образования производных дифенилсульфона из замещенных дифенила. ....	67
Э.А. Пономарева, Т.Л. Первишко, Г.Ф. Дворко, А.И. Васильевич. Изучение реакций $\text{S}_{\text{N}}1$ с помощью трифенилвердазилов. УП. Кинетика ионизации $\text{Ph}_2\text{ONBr}$ в пропиленкарбонате. ....	78
Е.Н. Свечникова, А.Н. Гайдукевич, Е.Я. Левитин, А.А. Кравченко, С.Г. Деонова, Е.В. Дынник. Реакционная способность ароматических и гетероциклических производных гидразина. I. Кинетика реакции ацилирования гидразидов хлорзамещенных ароматических карбоновых кислот бензоилхлоридом в хлороформе. ....	84
В.М. Нуммерт, Р.Р. Пярисмаа, М.В. Нийрсалу. Изучение кинетики гидролиза бензоатов. XVI. Щелочной гидролиз м- и п-замещенных бензоатов в концентрированных водных растворах $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ и $\text{Et}_4\text{NBr}$ . ....	91
И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель. $E_{\text{T}}$ -параметры водных растворов некоторых сильных электролитов. ..	106

## 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 и 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. На первой странице статьи следует оставить сверху два пустых ряда для названия сборника.
3. Математические символы, напр.  $\log$ ,  $\max$ , а также химические элементы и латинские названия журналов, книг и т.д. вписываются по возможности на машинке.
4. 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.
5. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями и актом экспертизы.
6. Сборник издается на двух языках -- русском и английском; необходим поэтому идентичный русскому текст статьи на английском языке.
7. 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.).
8. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
9. 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".
10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

1 руб. 10 коп.