



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVII
ВЫП. 4(64)
Декабрь 1980

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVII
ВЫП. 4(64)
Декабрь 1980

ТАРТУ

Редакционная коллегия:
В.Пальм (отв.редактор)
А.Тальвик
И.Кошпель



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.
3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
5. Сборник издается на двух языках — русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
6. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5);
 - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and ", если число авторов больше двух, то перед "and " ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
 - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).

7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящего сборника, вышедшие до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts.sposobn.organ.soedin", после 1975года - "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

М.М. Карельсон, Неэмпирические расчеты методом самосогласованного реакционного поля. I Метод вычислений.....	363
М.М. Карельсон, Неэмпирические расчеты методом самосогласованного реакционного поля. II Дипольные молекулы.....	371
Ю.Л. Халдна, А. Муршак, Х. Куура, Использование факторного анализа при исследовании протолитических равновесий. I Ацетон и 2-бутанон в водных растворах серной и хлорной кислот.....	390
Б.И. Истомин, Б.Н. Баженов, Б.Л. Финкельштейн, Г.Д. Елисеева, Щелочной гидролиз фенилацетатов в водно-диоксановых системах. Влияние температуры и среды.....	406
Г.Ф. Дворко, Э.А. Пономарева, Т.Л. Первишко, Изучение реакций S_N1 с помощью трифенилвердазолов. III Кинетика и механизм ионизации Rh_2CHCl в CH_3CN . Общность механизмов гетеролиза связи в бензгидрильных производных в реакциях S_N1 и S_N2	434
В.В. Тахистов, Н.С. Хлебников, В.М. Орлов, Исследование методом фотонионизации энергетических характеристик катионов, образующихся при фрагментации замещенных ацетиленов, содержащих элементы ГВБ группы.....	452
И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер, О взаимосвязи потенциалов ионизации и средств к протону в газовой фазе.....	460
И.А. Коппель, М.Б. Комизаров, Ab initio SCF LCAO MO расчеты молекул. I Расчет средств к протону. Общее сравнение с экспериментом.....	498

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО РЕАКЦИОННОГО ПОЛЯ. I МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЙ.

М.М. Карельсон

Тартуский государственный университет, Лаборатория химической кинетики и катализа, Тарту, Эстонская ССР

Поступило 20 ноября 1980г.

Предложен метод неэмпирических расчетов самосогласованного реакционного поля, который позволяет учитывать влияние макроскопических электростатических эффектов на молекулярные волновые функции в диэлектрических средах. Составлена соответствующая вычислительная программа для ЭВМ на базе программы GAUSSIAN 70.

Квантовохимические расчеты волновых функций молекул относятся обычно к изолированным молекулам, т.е. к молекулам в газовой фазе при низком давлении. Нет нужды аргументировать важность разработки методов учета влияния растворителя на волновую функцию и на результаты всех расчетов, произведенных исходя из последней.

Взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя принято делить на два класса¹⁻⁴. В случае относительно коротких межчастичных расстояний первостепенное значение имеют т.н. "микроскопические" или "специфические" взаимодействия (химические связи, водородная связь, перенос заряда, обменная энергия, поляризация). Второй тип взаимодействия включает более дальнотействующие т.н. "ма-

микрокопические" или "неспецифические" эффекты, которые можно моделировать взаимодействием молекулы растворенного вещества с окружающей диэлектрической средой. Микрокопические эффекты на молекулярные волновые функции удается учитывать путем использования традиционной теории Хартри-Фока, если провести расчет для системы, которая содержит молекулы растворенного вещества и растворителя (вычисления для т.н. супермолекул⁵⁻⁷). Если использовать соответствующие модели (метод конфигурационного взаимодействия и т.д.), можно также учитывать эффекты межэлектронной корреляции⁸⁻⁹.

Макроскопические взаимодействия между растворенным веществом и растворителем обычно включают электростатические взаимодействия, энергию образования полости в растворителе, релаксационные эффекты, а также кратковременные отталкивающие и дисперсионные силы. Если использовать достаточно большую систему, то эти эффекты в принципе можно учитывать путем рассмотрения соответствующей супермолекулы, однако использование макроскопических моделей дает решающий выигрыш с точки зрения расхода машинного времени. В рамках теории диэлектриков макроскопические электростатические эффекты обусловлены "реакционным полем", обусловленным поляризацией растворителя (диэлектрического континуума) под влиянием молекулы растворенного вещества, оказывающего обратное воздействие на волновую функцию последнего.

Первые попытки учета макроскопических эффектов взаимодействия между растворителем и растворенным веществом были предприняты Р. Кристофферсеном, Дж. Халлом и сотр.^{10, 11} в рамках предельно упрощенной модели плавающих сферических гауссовых орбиталей (ПСТО). В данном сообщении излагаются результаты применения диэлектрической теории в сочетании с неэмпирическими расчетами в рамках метода ССП ЛКАО МО на гауссовом базисе.

Учет макроскопических электростатических взаимодействий нами осуществлен исходя из классической модели Кирквуда¹². В рамках этой модели молекула растворенного вещества рассматривается как совокупность M точечных зарядов (e_i), которые зафиксированы в определенных точках $\vec{r}_i$ внутри сферы с ради-

усом a_0 которая в свою очередь находится в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ . Электростатическая потенциальная энергия взаимодействия между рассматриваемой молекулой и средой тогда определяется следующей формулой¹²:

$$U = 1/2 \sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^M \left(\frac{e_j e_k}{a_0} \right) \times \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{(1+l)(1-\epsilon)}{\epsilon(1+l) + 1} \right] \left(\frac{\bar{r}_j \bar{r}_k}{a_0^2} \right)^l \cdot P_l(\cos \vartheta_{jk}), \quad (1)$$

где ϑ_{jk} обозначает угол между радиус-векторами $\bar{r}_j$ и $\bar{r}_k$, а $P_l(\cos \vartheta_{jk})$ — присоединенные полиномы Лежандра.

Если заменить зафиксированные величины $\bar{r}_j$, $\bar{r}_k$ и ϑ_{jk} соответствующими переменными, то есть, рассматривая вместо совокупности точечных зарядов непрерывное, квантовомеханическое распределение заряда, можно получить соответствующий квантовохимический оператор потенциальной энергии. Для системы, состоящей из P ядер и S электронов, этот оператор может быть переписан в удобной форме (разделены члены ядер-ядерных, электрон-ядерных и электрон-электронных взаимодействий)¹⁰:

$$U = \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{(1+l)(1-\epsilon)}{\epsilon(1+l)+1} \right] \left(\frac{1}{a_0} \right) \times \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^P Z_{\alpha} Z_{\beta} \left(\frac{\bar{R}_{\alpha} \bar{R}_{\beta}}{a_0^2} \right)^l \cdot P_l(\cos \vartheta_{\alpha\beta}) - \sum_{\alpha=1}^P \sum_{i=1}^S Z_{\alpha} \cdot \left(\frac{\bar{R}_{\alpha} \bar{r}_i}{a_0^2} \right)^l P_l(\cos \vartheta_{\alpha i}) + 1/2 \sum_{i,j}^S \left(\frac{\bar{r}_i \bar{r}_j}{a_0^2} \right)^l P_l(\cos \vartheta_{ij}) \right\} \quad (2)$$

Радиусы-векторы ядер $\bar{R}_{\alpha}$ и $\bar{R}_{\beta}$ обычно принимаются постоянными. Соответствующим анализом²¹ показано, что в большинстве случаев только первые два члена бесконечного ряда (2) имеют существенное значение. Тогда уравнение (2) упрощается, принимая вид:

$$U = U_0 + U_1 \quad (3)$$

где слагаемые (3)

$$U_0 = -1/2 (Q^2/a_0)(1-1/\epsilon) \quad \text{и (4)}$$

$$U_1 = -1/2 \left[\frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \right] \left(\frac{\hat{\mu}^2}{a_0^2} \right) \quad (5)$$

являются, соответственно, квантовомеханическими представлениями известных уравнений Борна и Онзагера, Q — ионный заряд молекулы и $\hat{\mu}$ — квантовомеханический оператор дипольного момента молекулы, подставленный вместо величины дипольного момента в указанные классические уравнения.

Модельный гамильтониан для молекулярной системы в диэлектрическом континууме определяется тогда следующим выражением:

$$H = H_0 + U, \quad (6)$$

где H_0 является гамильтонианом для изолированной молекулы. Прямое использование такого модифицированного гамильтониана в неэмпирических ССП ЛКАО МО расчетах весьма затруднено ввиду наличия сложных интегралов момента

$$\langle \phi_1 \phi_j | \bar{r}_1 \bar{r}_2 | \phi_k \phi_l \rangle \quad (7)$$

Чтобы обойти эту трудность, мы используем вычислительную схему самосогласованного реакционного поля (ССРП), которая впервые была предложена О. Таппа¹²⁻¹⁴ в рамках методов ППДП и ЧПДП. При наложении вариационного принципа на ожидаемое значение энергии $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ (при условии постоянства дипольного момента, выраженного в атомных единицах), можно получить систему уравнений типа Рутана на атомном базисе $\{\phi_k\}$ для всех электронов системы

$$[H_0(\phi) + g \cdot \bar{r} \langle \phi | \hat{\mu} | \phi \rangle] \phi_k = \epsilon_k \phi_k \quad (8)$$

В последнем выражении ϕ обозначает волновую функцию молекулы на предыдущем шаге процедуры самосогласования и

$$\bar{g} = 2(\epsilon-1)/[(2\epsilon+1)a_0^3] \quad (9)$$

выражает тензор проницаемости реакционного поля.

В прямоугольных координатах

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} \quad (10)$$

и $\langle \hat{\mu} | \hat{\mu} \rangle = M_x \vec{i} + M_y \vec{j} + M_z \vec{k} \quad (11)$

где (x, y, z) — компоненты вектора положения электрона, (M_x, M_y, M_z) — компоненты полного дипольного момента молекулы.

Следовательно, система уравнений (8) может быть переписана в следующей форме:

$$H'(\phi)\phi_k = [H_0(\phi) + g(xM_x + yM_y + zM_z)]\phi_k = \epsilon_k \phi_k \quad (12)$$

Отсюда вытекает, что для процедуры ССРП надо вычислять только одноэлектронные интегралы моментов типа¹⁵:

$$\int \phi_j x \phi_k d\tau_1$$

Можно показать, что полная энергия системы выражается в таком случае следующей формулой:

$$E = E_{e1} + \bar{g} \sum_{\nu} Z_{\nu} \bar{R}_{\nu} \langle \hat{\mu} | \hat{\mu} \rangle - 1/2 \left(\frac{q^2}{a_0} \right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) + \sum_{\mu \neq \nu} Z_{\mu} Z_{\nu} / |\bar{R}_{\mu} - \bar{R}_{\nu}| \quad (12)$$

где электронная энергия

$$E_{e1} = \sum_{i,j} P_{ij} H_{ij} + 1/2 \sum_{i,j} \sum_{k,l} P_{ij} P_{kl} [\langle ij|kl \rangle - \frac{1}{2} \langle ik|jl \rangle] \quad (13)$$

и через Z_{μ} и Z_{ν} обозначены ядерные заряды, P_{ij} — элементы матрицы плотности, $\langle ij|kl \rangle$ — интегралы межэлектронного отталкивания, а элементы модифицированного гамильтониана остова

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H_{\text{core}} | \phi_j \rangle + \bar{g} \cdot \vec{r} \langle \hat{\mu} | \hat{\mu} \rangle \quad (14)$$

включают возмущение под влиянием реакционного поля.

Общая блок-схема соответствующей вычислительной про-

граммы близка с программой ССП, поэтому метод ССП реализован как модификация стандартной программы GAUSSIAN-70 и позволяет осуществлять расчет молекул, содержащих до 70 орбиталей и 35 атомов на гауссовых базисах OCT-NT и N-31Г (№ I, 6).

Отметим, что в приведенной выше модели используются два важных параметра — радиус полости a_0 и диэлектрическая проницаемость ϵ . Оба эти параметра могут быть оценены. В классической модели Онзагера для дипольных жидкостей¹⁷, объем сферической полости приравнен молекулярному объему растворенного вещества при 0°К, или, в крайнем случае в твердом состоянии. Однако с практической точки зрения хорошим приближением является объем молекулы, вычисленный из молекулярных рефракций. Вычисленные из этих объемов радиусы полостей хорошо совпадают с их вандерваальсовскими радиусами^{18—19}. Радиусы полостей для простых ионов численно близки к соответствующим кристаллографическим радиусам²⁰. В рамках описываемой в настоящей работе модели следует использовать макроскопическую диэлектрическую проницаемость для данной среды, так как именно она характеризует поляризационную релаксацию растворителя¹⁷.

Численные результаты расчетов нескольких дипольных и ионных молекул методом ССП приведены в следующих сообщениях данной серии. Здесь отметим только некоторые важные характеристики этих расчетов. Во-первых, время расчетов увеличивается незначительно по сравнению с соответствующими обычными расчетами методом ССП ЛКАО МО (10—20%), поскольку добавочные интегралы дипольного момента вычисляются только однократно, а именно до начала процедуры самосогласования. Во-вторых, важное значение имеет сходимость описываемой процедуры. Надо отметить, что во всех рассмотренных нами случаях скорость сходимости процесса самосогласования методом ССП не уступала таковой для обычных ССП расчетов той же молекулярной системы.

В табл. I приведены соответствующие численные данные для молекулы ацетона.

Таблица I

Сходимость процедуры самосогласования при расчете
молекулы ацетона методом ССРП

Процедуры	Число циклов самосогласования	Полная энергия (ат. ед.)	Дипольный момент (Д)
1. ССП	I4	-189,52449	1,884
2. ССРП, $\epsilon = 5$	II	-189,52699	2,052
3. ССРП, $\epsilon = 80$	I2	-189,52803	2,122

Автор выражает свою благодарность проф. В. Гольду за постоянное внимание в ходе выполнения данной работы, а также проф. Дж. Халлу за ценные и плодотворные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Ингольд. Гл. 2. Теоретические основы органической химии, "Мир", М., 1973
2. I.A. Koppel, and V.A. Palm, гл. 5 в книге "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum, N-Y., 1972
3. В.А. Пальм. "Основы количественной теории органических реакций", Химия, Л., 1977
4. Г.М. Жидомиров, А.А. Багатурьянц, И.А. Абронин. Прикладная квантовая химия, гл. 2.7, "Химия", М., 1979
5. A.Pullman, B.Pullman, Quart.Rev.Biophys., 7, 505 (1975)
6. N.Gresh, P.Claverie, A.Pullman, Int.J.Quant.Chem.Symp., 13, 243, (1979)
7. P.Otto, Chem.Phys., 32, (3), 407 (1978)
8. P.v.Herigonte, Structure and Bonding, 12, 1, 1 (1972)
9. G.A.Petersson, Int.J.Quant.Chem., 11, (4), 775 (1977)
10. J.Hylton McCreery, R.E.Christoffersen, G.G.Hall, Chem. Phys.Lett., 26, (4), 501 (1974)
11. J.Hylton McCreery, R.E.Christoffersen, G.G.Hall, J.Amer. Chem.Soc., 98, (23), 7191 (1976)

12. J.G.Kirkwood, J.Chem.Phys., 2, 351 (1934)
13. O.Tapia, O.Goscinski, Mol.Phys., 29, (6), 1653 (1975)
14. O.Tapia, Theor.Chim.Acta, 47, (1), 157 (1978)
15. O.Matsuoka, Int.J.Quant.Chem., 5, (1), 1 (1971)
16. W.G.Hehre, W.A.Lathan, R.Ditchfield, M.D.Newton, J.A.Pople, QCPE Program N° 236, Indiana University, Bloomington
17. L.Onsager, J.Amer.Chem.Soc., 58, (8), 1486 (1936)
18. J.Barriol, A.Weisbecker, Compt.Rend.Acad.Sci., 259, 2831 (1964)
19. J.-L.Rivail, D.Rinaldi, Chem.Phys., 18, (2), 233 (1976)
20. C.J.F.Böttcher, Theory of Electric Polarization, Elsevier Co, Amsterdam, 1952
21. G.G.Hall, Int.J.Quant.Chem., 16, (1), 51 (1979)

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО
РЕАКЦИОННОГО ПОЛЯ. II ДИПОЛЯРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

М.М. Карельсон

Тартуский государственный университет, Лаборатория химической кинетики и катализа, Тарту, Эстонская ССР

Поступило 20 ноября 1980г.

Приведены результаты неэмпирических расчетов молекул H_2O , HF , CH_3OH , NOF , CH_3NO_2 и $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ методом самосогласованного реакционного поля. Обнаружено влияние макроскопических электростатических эффектов диэлектрической среды на молекулярные волновые функции и расчетные свойства молекул.

I Введение

В предыдущем сообщении^I был предложен неэмпирический метод самосогласованного реакционного поля (ССРП) для учета макроскопических электростатических взаимодействий между рассматриваемой молекулой и окружающей диэлектрической средой. Первые попытки учета этих эффектов в квантовохимических расчетах были сделаны в рамках моделей плавающих сферических гауссовых орбиталей²⁻⁴ и нулевого дифференциального перекрытия⁵⁻⁷. В этих работах приведены расчетные электростатические энергии сольватации и оптимальные молекулярные геометрии для некоторых простых молекул (насыщенные углеводороды³, фторзамещенные этана⁷, окись уг-

лерода⁵, формальдегид⁵, ацетон⁵, фенилэтиламин⁴ и тример воды⁵).

В данном сообщении приведены результаты расчета некоторых дипольных молекул используя более фундаментальный неэмпирический подход на декартовом гауссовом базисе $\{\Phi_k\}$. Модельный гамильтониан

$$H(\Phi) = H_0(\Phi) + \bar{E} \cdot \bar{r} \langle \Phi | \hat{\mu} | \Phi \rangle \quad (1)$$

использован при решении системы уравнений типа Рутана:

$$H'(\Phi) \Phi_k = \epsilon_k \Phi_k, \quad k = 1, N \quad (2)$$

методом самосогласования. В приведенных выше формулах $H_0(\Phi)$ обозначает невозмущенный гамильтониан для исследуемой молекулы (в отсутствие внешней диэлектрической среды), а $\bar{E}$ обозначает тензор проницаемости реакционного поля:

$$\bar{E} = \frac{2(D-1)}{(2D+1)} \frac{1}{a_0^3} \quad (3)$$

где D — макроскопическая диэлектрическая постоянная, a_0 — радиус полости в среде, занимаемой исследуемой молекулой. В уравнении (1) через $\bar{r}$ обозначен вектор положения электрона, через $\hat{\mu}$ — оператор дипольного момента молекулы и через Φ — молекулярная волновая функция на предыдущем шаге самосогласования.

Полная энергия молекулы, помещенной в диэлектрическую среду, выражается уравнением:

$$E_n = E_{эл} + \bar{E} \sum_{\nu}^P Z_{\nu} \bar{R}_{\nu} \langle \Phi | \hat{\mu} | \Phi \rangle + \sum_{\nu}^P \sum_{\mu}^P \frac{Z_{\nu} Z_{\mu}}{|\bar{R}_{\nu} - \bar{R}_{\mu}|} \quad (4)$$

где $E_{эл}$ — электронная часть полной энергии^I, Z_{ν} и $\bar{R}_{\nu}$ — заряд и вектор положения ядра ν соответственно, P — число ядер в молекуле. Второе слагаемое в правой части уравнения (4) представляет собой перекрестное взаимодействие между электронным и ядерным компонентами дипольного момента, а третье слагаемое равно энергии ядерного отталкивания.

Описанный вкратце метод СССР ЛКАО МО был реализован на-

ми как модификация стандартной программы ГАУССИАН 70^{8, 9} (подробнее см. в сообщении¹). В ходе конкретных вычислений использовались два типа базисов — минимальный слейтеровский базис, представленный тремя гауссовыми функциями для каждой орбитали (ОСТ-3Г) и расширенный гауссовый базис 4-31Г.

2. Результаты расчетов методом ССРП ЛКАО МО

а) Гидроксильные соединения

Численные результаты расчета трех гидроксильных молекул (H_2O , FON и CH_3OH) приведены в таблицах I—5. Расчеты проводились для четырех разных значений диэлектрической постоянной, соответствующих газовой фазе ($D = 1$), 1,4-диоксану ($D = 2,209^{12}$), этанолу ($D = 20,74^{12}$) и воде ($D = 80,1^{12}$). Радиусы полости в среде a_0 были вычислены как средние значения от оцененных из вандерваальсовских радиусов соответствующих атомов и вычисленных из молекулярных рефракций. Оба подхода дают для всех исследуемых молекул практически совпадающие результаты и в расчетах использовались следующие значения: для FON $a_0 = 2.25 \text{ \AA}$; для H_2O $a_0 = 1.95 \text{ \AA}$; и для CH_3OH $a_0 = 4.56 \text{ \AA}$.

Надо отметить, что в области малых радиусов a_0 молекулярные полные энергии сильно зависят от его значения (приближенно квадратично), но при больших значениях убывают более медленно. Зависимость полных энергий и других свойств молекул воды от радиуса полости a_0 представлена данными в табл. 4 (на базисе ОСТ-3Г).

Для молекул H_2O и FON при каждом вычислении проведена полная оптимизация геометрии молекулы. Для CH_3OH принималась оптимальная структура изолированной молекулы (на базисе ОСТ-3Г) со следующими геометрическими параметрами: длины связей $R(\text{OH}) = 0,96 \text{ \AA}$; $R(\text{CH}) = 1,09 \text{ \AA}$; $R(\text{CO}) = 1,44 \text{ \AA}$; углы $\angle \text{CON}_1 = 105^\circ$, $\angle \text{H}_2\text{CH}_3 = 109,47^\circ$, $\angle \text{H}_2\text{CON}_1 = 60^\circ$.

б) Фтористоводородная кислота, ацетон и нитрометан

Полные молекулярные энергии и электронные свойства этих молекул в зависимости от диэлектрической проницаемости

Таблица I

данные неэмпирических ССП расчетов молекулы H_2O на базисе ССП-3Г.
 Радиус полости в среде $a_0 = 1,95 \text{ \AA}$

Дизлектри- ческая про- ницаемость	Полная энергия (ат. ед.)	Дипольный момент (Д)	$E_{\text{взмо}}$ (эВ)	$E_{\text{нomo}}$ (эВ)	σ_{O}	σ_{H}	$R_{\text{OH}} (\text{\AA})$	$\angle \text{HOH}$	ΔF_{el} (ккал/ моль)
1	-74,965902	1,6763	-10,700	15,804	-0,334	0,167	0,9817	99,8	0
2,209	-74,968570	1,7239	-10,493	16,012	-0,358	0,179	0,9796	105,48	-1,29
20,74	-74,973253	1,7639	-10,391	16,269	-0,371	0,185	0,9781	105,40	-2,81
80,10	-74,973778	1,7683	-10,380	16,297	-0,372	0,186	0,9779	105,39	-2,98

1 Дробный заряд на атоме кислорода

2 Дробный заряд на атоме водорода

Таблица 2

Данные неэмпирических ССП расчетов молекулы CH_3OH на ОСТ-3Г.
 Радиус полости в среде $a_0 = 4,68\text{\AA}$

Диэлектри- ческая про- ницаемость	Полная энергия (ат. ед.)	Дипольный момент (Д)	Евэмо (эВ)	Евсмо (эВ)	$\sigma_{\text{O}}^{\text{I}}$	σ_{O}^2	σ_{H}^3	$\sigma_{\text{H}_2}^4$	$\Delta F_{\text{эл}}$ (ккал/моль)
I	-113,546973	1,528	-9,716	15,643	-0,299	-0,072	0,186	0,073	0
2,209	-113,548163	1,564	-9,748	15,635	-0,302	-0,072	0,187	0,070	-0,38
20,74	-113,549544	1,602	-9,776	15,626	-0,306	-0,073	0,189	0,067	-0,83
86,10	-113,549699	1,607	-9,780	15,625	-0,307	-0,073	0,188	0,067	-0,88

1 Дробный заряд на атоме кислорода

2 Дробный заряд на атоме углерода

3 Дробный заряд на атоме водорода гидроксила

4 Дробный заряд на атоме водорода метиловой группы в транс-положении в отношении водорода гидроксила.

Таблица 3

Данные неэмпирических ОСП расчетов молекулы FON на базисе ОСТ-3Г.
 Радиус полости $a_0 = 2,25 \text{ \AA}$

Диэлектри- ческая про- ницаемость	Полная энергия (ат. ед.)	Диполь- ный мо- мент (Д)	Бвзмо (эВ)	Бнсмо (эВ)	σ_O	σ_F	σ_H	$R(\text{OH})$ ($\text{\AA}$)	$R(\text{OH})$ ($\text{\AA}$)	R_{OH} ($\text{\AA}$)	$\Delta F_{\text{эл}}$ (ккал/ моль)
I	-172,352517	1,487	-10,537	12,590	-0,161	-0,047	0,208	1,375	0,975	100,97	0
2,209	-172,364727	1,568	-10,773	11,308	-0,185	-0,049	0,235	1,424	0,934	100,08	-1,06
20,74	-172,368838	1,644	-10,757	11,314	-0,191	-0,056	0,247	1,424	0,934	100,55	-2,53
80,1	-172,369318	1,653	-10,755	11,313	-0,191	-0,057	0,248	1,424	0,935	100,61	-2,60

Таблица 4

Данные неэмпирических СРП расчетов молекулы H_2O на базисе ОСТ-3Г.Диэлектрическая проницаемость среды $\epsilon = 80,1$

Радиус полюсти (А)	Полная энергия (ат.ед.)	Диполь- ный мо- мент	Евэмс (эВ)	Енсмо (эВ)	σ_{O}	σ_{H}	$R(\text{OH})$ (А)	$\angle \text{HOH}$	$\Delta F_{\text{эл}}$ (ккал/моль)
1,2	-75,014955	2,067	-9,603	18,311	-0,472	0,236	0,9674	104,87	-17,47
1,6	-74,982268	1,837	-10,205	16,746	-0,395	0,197	0,9753	105,27	-5,82
1,95	-74,973778	1,768	-10,380	16,297	-0,372	0,186	0,9779	105,39	-2,98
3,0	-74,966933	1,710	-10,529	15,921	-0,353	0,177	0,9802	105,51	-0,76
4,56	-74,965192	1,694	-10,567	15,823	-0,348	0,174	0,9808	105,54	-0,21

Таблица 5

Данные неэмпирических ССРП расчетов молекулы H_2O на базисе 4-31Г.
Радиус полости $a_0 = 1,95 \text{ \AA}$

Диэлектри- ческая про- ницаемость	Полная энергия (ат.ед.)	Диполь- ный мо- мент (Д)	Бвзмо (эВ)	Енсмо (эВ)	σ_0	ϵ_H	$R(OH)$ ($\text{\AA}$)	$\angle HOH$	$\Delta F_{эл}$ (ккал/моль)
1	-75,907344	2,610	-13,501	5,656	-0,785	0,393	0,960	104,48	0
2	-75,916230	2,699	-13,487	5,955	-0,811	0,406	0,962	104,66	-2,83
5	-75,924201	2,780	-13,423	6,232	-0,832	0,416	0,960	104,53	-6,45
10	-75,927560	2,813	-13,394	6,347	-0,841	0,420	0,960	104,47	-6,58
20	-75,929409	2,830	-13,378	6,411	-0,845	0,423	0,959	104,44	-7,20
40	-75,930382	2,839	-13,270	6,443	-0,847	0,424	0,959	104,42	-7,53
80	-75,930880	2,844	-13,366	6,460	-0,849	0,425	0,959	104,42	-7,70

Таблица 6

Данные неэмпирических СЭРП расчетов молекулы HF на базисе 4-31Г. Радиус полости $a_0 = 1,65A$

Диэлектрическая проницаемость	Полная энергия (ат. ед.)	Дипольный момент (Д)	Евзмо (эВ)	Еномо (эВ)	σ_H	$R(HF)$ ($\text{\AA}$)	ΔF эд (ккал/моль)
1	-99,887281 ^I	2,285	-17,078	5,801	0,479	0,920	0
	-99,886491	2,325	-17,010	5,554	0,482	0,950	0
2	-99,898901 ^I	2,420	-17,504	5,802	0,496	0,929	-3,754
	-99,898502	2,458	-17,460	5,623	0,507	0,950	-3,872
5	-99,909995 ^I	2,550	-17,888	5,776	0,528	0,940	-7,580
	-99,909900	2,572	-17,876	5,688	0,530	0,950	-7,708
10	-99,914874 ^I	2,609	-18,058	5,753	0,538	0,946	-9,350
	-99,914858	2,618	-18,047	5,718	0,539	0,950	-9,420
20	-99,917620	2,642	-18,146	5,738	0,544	0,950	-10,370
40	-99,919082 ^I	2,660	-18,195	5,729	0,547	0,951	-10,920
	-99,919082	2,660	-18,195	5,723	0,547	0,950	-10,922
80	-99,919838 ^I	2,669	-18,220	5,724	0,548	0,952	-11,207
	-99,919841	2,670	-18,221	5,719	0,548	0,950	-11,209

^I Расчеты проведены с оптимизацией длины связи H-F

Таблица 7

Данные неэмпирических ССРП расчетов молекулы CH_3COCH_3 на базисе ОСТ-3Г.
Радиус полости $a_0 = 3,0\text{\AA}$

Диэлектри- ческая про- ницаемость	Полная энер- гия (ат.ед.)	Дипольный момент (Д)	Евэмс (эВ)	Енсмо (эВ)	σ_0	σ_I^I	$\sigma_{C_2}^2$	ΔF эл, (ккал/моль)
1	-189,524493 -264,476157 ³	1,844 3,712	-8,583 -9,080	8,089 7,417	-0,234 -0,248	0,204 0,218	-0,205 -0,206	0 0
2	-189,525784	1,976	-8,572	8,089	-0,240	0,210	-0,205	-0,41
5	-189,526993	2,052	-8,558	8,086	-0,245	0,210	-0,205	-0,82
20	-189,527794	2,107	-8,555	8,089	-0,249	0,211	-0,205	-1,09
80	-189,528026 -264,490434 ³	2,122 4,287	-8,553 -9,068	8,089 7,374	-0,250 -0,277	0,211 0,222	-0,205 -0,207	-1,17 -4,79

1 Дробный заряд на карбонильном атоме углерода

2 Дробный заряд на метильном атоме углерода

3 Данные для комплекса ацетона с молекулой воды (длина водородной связи $\text{H}(\text{HO}) = 1,8 \text{\AA}$)

Таблица 8

Данные неэмпирических ССРП расчетов молекулы нитрометана на базисе ОСТ-3Г.

Радиус полости $a_0 = 3,0 \text{ \AA}$

Диэлектри- ческая про- ницаемость	Полная энер- гия (ат.ед.)	Диполь- ный мо- мент (Д)	Евзмо (эВ)	Еномо (эВ)	σ_C	σ_N	σ_O	ΔF (ккал/моль)
I	-240,424607 -390,330627 ^I	3,175 4,124	-7,443 -8,346	5,416 4,408	-0,096 -0,094	0,133 0,128	-0,183 -0,181	0 0
2	-240,428204	3,280	-7,581	5,314	-0,095	0,133	-0,187	-1,15
5	-240,431422	3,371	-7,701	5,224	-0,095	0,133	-0,192	-2,20
20	-240,433519	3,429	-7,777	5,167	-0,094	0,133	-0,195	-2,90
80	-240,434111 -390,340396 ^I	3,445 4,773	-7,798 -8,395	5,152 4,444	-0,094 -0,093	0,133 0,127	-0,196 -0,193	-3,10 -5,95

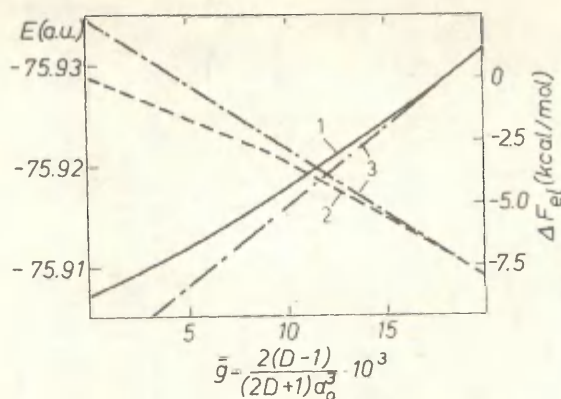


Рис. 1. Зависимость полной энергии E (1) и электростатической свободной энергии сольватации $\Delta F_{\text{эл}}$ (2) от тензора проницаемости реакционного поля $\bar{g}$ для молекулы H_2O . Прямые линии (3) — классические пределы. (Расчеты проведены на базисе 4-31G).

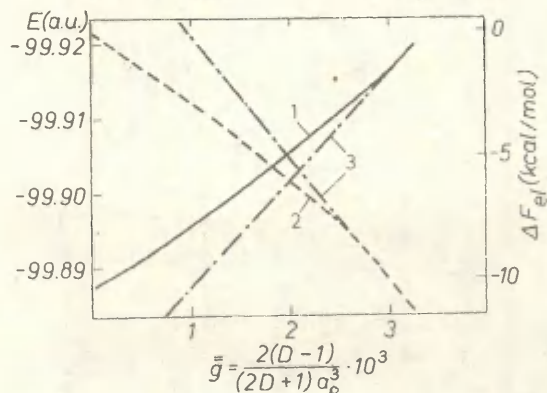


Рис. 2. Зависимость полной энергии E (1) и электростатической свободной энергии сольватации $\Delta F_{\text{эл}}$ (2) от тензора проницаемости реакционного поля $\bar{g}$ для молекулы HF . Прямые линии (3) — классические пределы. (Расчеты проведены на базисе 4-31G).

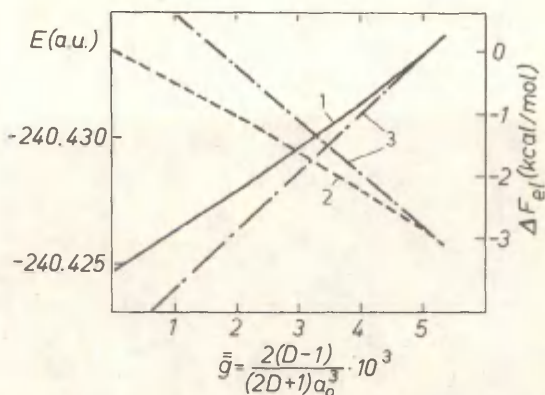


Рис. 3. Зависимость полной энергии E (1) и электростатической свободной энергии сольватации $\Delta F_{\text{эл}}$ (2) от тензора проницаемости реакционного поля для молекулы CH_3NO_2 . Прямые линии (3) — классические пределы. (Расчеты проведены на базисе ОСТ-3Г).

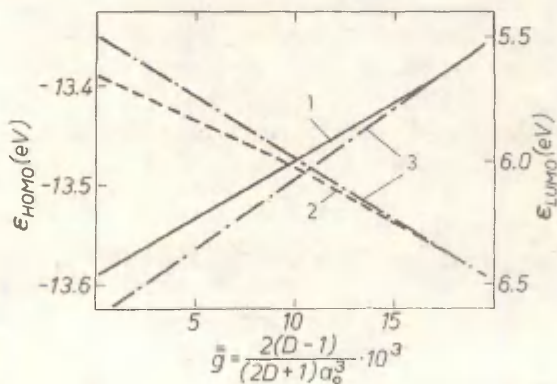


Рис. 4. Зависимость энергий граничных МО от тензора проницаемости реакционного поля $\bar{\epsilon}$ для молекулы H_2O .

среды приведены в таблицах 6—8. Диэлектрическую проницаемость изменили от значения для газовой фазы ($D = 1$) до значения для воды ($D = 80$). Радиусы полости в растворе вычислялись согласно вышеприведенной процедуры (см. п. 2.1) и имели следующие значения: для HF $a_0 = 1,65 \text{ \AA}$, для ацетона $a_0 = 3,0 \text{ \AA}$ и для нитрометана $a_0 = 8,0 \text{ \AA}$. Для HF расчеты проведены как с оптимизацией длины связи, так и при постоянном значении последнего $R_{(HF)} = 0,95 \text{ \AA}$. Для молекул ацетона и нитрометана принималась оптимальная OCT-3Г структура изолированных молекул со следующими геометрическими параметрами для нитрометана $R(CN) = 1,531 \text{ \AA}$; $R(CH_1) = 1,09 \text{ \AA}$; $R(CH_2) = 1,091 \text{ \AA}$; $R(NO_1) = 1,278 \text{ \AA}$; $R(NO_2) = 1,279 \text{ \AA}$; $\angle H_1CN = 107,59^\circ$; $\angle H_2CN = 108,23^\circ$; $\angle CNO_1 = 117,67^\circ$; $\angle CNO_2 = 117,5^\circ$; $\angle H_1CNO_1 = -60^\circ$. Для ацетона $R(CC) = 1,526 \text{ \AA}$; $R(CO) = 1,222 \text{ \AA}$; $R(CH) = 1,091 \text{ \AA}$; $\angle C_1C_2C_3 = 112,4^\circ$; $\angle C_1C_2O = 121,4^\circ$; $\angle HCH = 107,7^\circ$; $\angle H_1CCO = 0^\circ$.

3. Обсуждение результатов

Для всех исследованных молекул происходит электростатическая стабилизация (уменьшение энергии) в средах с более высокой диэлектрической проницаемостью. Такая стабилизация отмечается независимо от того, рассматриваются ли полные энергии молекул, вычисленные методом ССРП, либо электростатические свободные энергии сольватации, оцененные из уравнения:

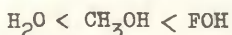
$$\Delta F_{\text{эл}} = -\frac{1}{2} N_A \cdot \bar{M} \cdot \bar{g} \cdot \bar{M},$$

где $\bar{M}$ — дипольный момент молекулы, полученный методом ССРП, а N_A — число Авогадро. Следовательно, классический и квантовохимический подходы к электростатической сольватации дают качественно одинаковый результат, предсказывая одно и то же направление стабилизирующего воздействия диэлектрической среды. В деталях, однако, можно отметить существенные различия в предсказаниях этих двух моделей. В классической теории все изменения энергии электростатической сольватации обусловлены изменением тензора проницаемости реакционного поля; $\bar{g}$, в различных растворителях с разными диэлектрическими свойст-

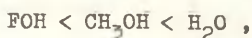
вами. В квантовохимической ССРП модели реакционное поле растворителя имеет прямое влияние на волновую функцию исследуемой молекулы, следовательно, и на распределение заряда в ней. В результате изменяются геометрия молекулы и его дипольный момент (см. табл. I—8). Одновременно уже не наблюдается пропорциональность между электростатической энергией (свободной энергией) сольватации и проницаемостью реакционного поля **Б**. Зависимости классических и квантовохимических электростатических энергий сольватации от функций диэлектрической проницаемости среды для молекул H_2O , HF и CH_3NO_2 даны на рис. 1—3. Следует отметить различие между этими двумя моделями и экстраполяция квантовохимических данных для одного конца этой зависимости к противоположному концу, согласно классической функции, может вносить существенную погрешность.

В проведении количественных расчетов надо упоминать чувствительность энергетических эффектов реакционного поля от конкретного базиса, использованного при неэмпирическом расчете. Для примера сравним данные, полученные для молекулы воды на базисах ОСТ-3Г и 4-31Г (ср. табл. I и 5). Такая зависимость обусловлена главным образом различием между абсолютными значениями вычисленных дипольных моментов. Относительные изменения энергий и других расчетных свойств, однако, описываются одинаковыми функциями от диэлектрических свойств среды.

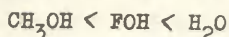
В то же время интересно отметить, что изменение волновой функции и дипольного момента молекулы в зависимости от функции диэлектрической проницаемости среды является чисто внутренним свойством для данной молекулы и не коррелируется со значением дипольного момента последнего. Например, в маленькой серии гидроксильных соединений относительное изменение дипольного момента при переходе в более полярные среды растет в ряду



В то же время дипольные моменты изолированных молекул располагаются в следующем порядке



а молекул в диэлектрической среде с $D \geq 2$:



Во всех исследованных случаях наблюдается тенденция возрастания дипольного момента по мере повышения диэлектрической проницаемости среды. Представляет, однако, интерес исследовать причины такого изменения в терминах изменения распределения заряда и геометрической структуры молекул. Анализ заселенностей Малликена¹⁵ показывает, что дробные заряды на атомах полярных молекул:

$$q_a = Z_a - \sum_{i \in a} (P_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} P_{ij}),$$

(где P_{ij} — элементы матрицы заселенности), увеличиваются в средах с более высокой диэлектрической проницаемостью (ср. табл. I—8). Такое разделение заряда, естественно, вызывает повышение дипольного момента согласно определению последнего:

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (7)$$

Исходя из последней формулы, рост дипольного момента может быть обусловлен также возрастанием расстояния между атомами (длин связей). В действительности такой эффект в диэлектрических средах можно отметить только для некоторых молекул (HF) в то же время для других (H_2O) наблюдается уменьшение длин связей в более полярной среде. Анализ результатов расчета с оптимизацией молекулярной геометрии и без этого (ср. данные для HF в табл. 6). показывает, что изменение геометрии молекулы (хотя и довольно ощутимое) имеет существенно меньшее влияние на энергии и даже дипольный момент молекулы, чем изменение заселенностей на атомах.

В квантовохимическом рассмотрении химической реакционной способности важное место имеет теория граничных молекулярных орбиталей^{16, 17}, согласно которой реакционную способность определяет симметрия и относительные энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной мо-

лекулярной орбитали (НСМО) реагентов. Поэтому определенный интерес представляет анализ изменения орбитальных энергий в диэлектрических средах. Такой анализ может в принципе дать также ценную информацию о зависимости частот электронных спектров и потенциалов ионизации (в силу теоремы Купманса¹⁸) от неспецифической сольватации*. Данные по энергиям ВЗМО и НСМО для исследованных соединений приведены в таблицах I—8. В первую очередь надо отметить отсутствие одностороннего эффекта среды на энергии ВЗМО и НСМО различных молекул. Для одной группы соединений (H_2O , ацетон) Евзмо возрастает в более полярной среде, для других HF , FOH (метанол, нитрометан) наблюдается уменьшение этой орбитальной энергии. Аналогичная картина характерна и для энергий НСМО. Более того, энергии граничных орбиталей для одной и той же молекулы не изменяются параллельно. В случае молекулы фтористого водорода наблюдаются противоположные направления изменения Евзмо и Енсмо.

Изменения энергии граничных орбиталей также не пропорциональны тензору реакционного поля $\vec{E}$ как это вытекает из классической теории электростатической сольватации (см. рис. 4 для молекулы воды). Следовательно, трудно ожидать такую пропорциональность и в случае энергии спектральных переходов.¹⁹ Для выявления соответствующих закономерностей нужен более обширный анализ данных ССРП расчетов на широком круге соединений. Результаты такого анализа будут опубликованы в наших дальнейших сообщениях.

Принципиальную важность при рассмотрении явления сольватации имеет разделение его специфического (электрофильного или нуклеофильного) и неспецифического компонентов¹⁹. В рамках данного теоретического подхода при этом следует рас-

*В исследовании поляризационных эффектов следует заменить тензор проницаемости реакционного поля $\vec{E}$ (3) соответствующей функцией от показателя преломления среды $f(n_D) = (n_D^2 - 1)(n_D^2 + 2)^{-1}$ ¹⁴ являющейся только численным параметром в рамках модели ССРП.

смагивать сольватационные комплексы, образованные за счет водородных связей или донорно-акцепторных взаимодействий одновременно с использованием метода самосогласованного реакционного поля. Влияние полярной и поляризующей составляющей растворителя может быть разделено путем использования соответствующих тензоров проницаемости реакционного поля для релаксированной и нерелаксированной среды^ж. Поочередное включение различных типов взаимодействий в расчетную схему позволяет оценить относительный вклад каждого из этих эффектов. Такой анализ в случае химических процессов, включающих полярные, а также ионные соединения, является также предметом наших дальнейших исследований.

Особо следует отметить полезность ССРП расчетов при квантовохимическом моделировании межмолекулярных потенциалов, которые используются для расчета термодинамических и кинетических свойств растворов и жидкостей методами Монте Карло²⁰ или молекулярной динамики²¹. Вычисляя межмолекулярные потенциалы взаимодействия при радиусе полости a , которой соответствует радиус обрыва потенциала в упомянутых выше численных методах, удастся более достоверно передать их вид именно в конденсированной среде. Такая поправка, на наш взгляд, может способствовать преодолению трудностей, связанных с неэргодичностью^{жж}, допускаемой при расчетах в рамках методов молекулярной динамики и, особенно, Монте Карло²².

ЛИТЕРАТУРА

1. М.М. Карельсон. Реакц. способн. орг. соедин., 17, 363 (1980)
2. J. Hylton, B.E. Christoffersen, G.G. Hall, Chem. Phys. Lett., 26, (4), 501 (1974).
3. J. H. McCree, R.E. Christoffersen, G.G. Hall, J. Amer. Chem.

^ж См. сноску к стр. 16.

^{жж} Под неэргодичностью понимается несоответствие между вычисленными термодинамическими величинами как средними по времени (одна система) и средними по ансамблю систем.

- Soc., 98, (23), 7191 (1976)
4. G.G.Hall, Int.J.Quant. Chem., 16, (1), 51 (1979)
 5. O.Tapia, O.Goscinski, Mol.Phys., 29, (6), 1653 (1975)
 6. O.Tapia, Theoret. Chim. Acta, 47, (2), 157 (1978)
 7. J.-L.Rivail, D.Rinaldi, Chem.Phys., 18, (2), 233 (1976)
 8. W.J.Hehre, W.A.Lathan, R.Ditchfield, M.D.Newton and J.A. Pople, Program N°236, QCPE, University of Indiana
 9. J.S.Binkley et al., Program N°368, QCPE
 10. W.J.Hehre, R.F.Stewart, J.A.Pople, J.Chem.Phys., 51, (7) 2657 (1969)
 11. R.Ditchfield, W.J.Hehre, J.A.Pople, J.Chem.Phys., 54,
 12. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика, "Мир", М., 1976.
 13. Справочник химика, том I, Госхимиздат, Л., 1962.
 14. C.J.F.Böttcher, Theory of Electric Polarization, Elsevier, Co, Amsterdam, 1952
 15. R.S.Mulliken, J.Chem. Phys., 23, 1833, 1841 (1955)
 16. Реакционная способность и пути реакции (под ред. Г. Клопмана). М., "Мир", 1976.
 17. Р. Вудворд, Р. Хофман. Сохранение орбитальной симметрии, М., "Мир", 1971.
 18. Т.А.Коорманс, Physica, 1, 104 (1933)
 19. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. "Химия", Л., 1977.
 20. R.O.Watts, E.Clementi, and J.Fromm, J.Chem.Phys., 61, 2550 (1974)
 21. B.J.Alder, T.E.Wainwright, J.Chem.Phys., 27, 1208 (1957)
 22. Р. Крокстон. Физика жидкого состояния. М., "Мир", 1978.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФАКТОРНОГО АНАЛИЗА ПРИ
ИССЛЕДОВАНИИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ.
I АЦЕТОН И 2-БУТАНОН В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
СЕРНОЙ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТ

Ю.Халдна, А.Муршак, Х.Куура

Институт химии АН Эст. ССР, Академия тээ 15,
Таллин 200026, ЭССР

Тартуский госуниверситет, Тарту, 202400, ЭССР

Поступило 22 ноября 1980г.

Ультрафиолетовые спектры поглощения ацетона и 2-бутанона обработаны методом факторного анализа в целях разделения эффектов, обусловленных протонизацией и сольватацией. Исходя из коэффициентов первых векторов рассчитаны значения pK_{H^+} и сольватационного параметра χ^* по методу избыточной кислотности. В водных растворах серной кислоты для исследованных кетонов получены более отрицательные значения pK_{H^+} , чем в водных растворах хлорной кислоты. На основе анализа зависимости коэффициентов вторых векторов (C_2) от состава среды сделан вывод, что процесс, описываемый вторым вектором, является усилением водородных связей типа В...Н- по мере роста концентрации кислоты. Показано, что зависимости C_2 от $\log a_{H_3O^+}$ для данного кетона совпадают в водных растворах серной и хлорной кислот. Отмечено, что значения C_2 проходят через максимум вблизи состава среды, где кетон полупротонирован.

Исследованием основности кетонов занимались разные группы исследователей уже в течение двух десятилетий. В статье Терещенко и др.¹ опубликованной в 1972 году обсуждены соответствующие более ранние работы,

Общепризнано, что кетоны не протонируются как гамметов-

ские основания²⁻⁵. Поэтому значения pK_{BH^+} кетонов, приведенные в ранних работах представляют собой не термодинамические величины, а только лишь значения функции кислотности H_0 при полупротонизации. В последние годы при исследовании основности кетонов применялись методы Баннета — Олсена⁶ и Кокса — Эйтса (избыточной кислотности)⁷. Расчетные этими методами значения pK_{BH^+} могут быть рассмотрены как термодинамические величины.

До 1970 года основность кетонов исследовалась методом УФ спектрофотометрии в области $n \rightarrow \pi^*$ перехода. Однако эти спектры подвержены сильным "эффектам среды" так, что было весьма трудно установить, являются ли кетоны гамметовскими основаниями или нет. В последнее десятилетие метод ЯМР (на ядрах 1H и ^{13}C) стал широко применяться при исследовании основности кетонов. При этом о протонизации кетона судят по смещению химического сдвига⁴⁻¹⁰. В настоящее время большинство надежной информации о протонизации кетонов получено методом ЯМР. Несмотря на это, следует отметить, что метод ЯМР не разделяет вклады протонизации основания и усиления водородных связей в наблюдаемое смещение химического сдвига. В последние годы предложено пользоваться методом факторного анализа для разделения эффектов протонизации и усиления водородных связей. Этот метод детально описан¹¹, изложен применительно к обработке спектров¹² и использован Ривзом, Эдуардом, Коксом и Залевским при исследовании протолитических равновесий^{5,13-15}. В настоящей работе принята попытка оценить возможности факторного анализа при изучении основности кетонов.

Полученные результаты и их обсуждение

В настоящей работе исследовалась основность ацетона и 2-бутанона. Их ультрафиолетовые спектры поглощения измерялись в области $n \rightarrow \pi^*$ перехода в водных растворах серной и хлорной кислот. Эти две сильноокислые системы использовались с целью проверки зависимости вычисляемых значений pK_{BH^+} от выбора сильной кислоты. Концентрации кислот в

растворах и длины волн, при которых спектральные данные вводились в ЭИМ для факторного анализа, приведены в табл. I.

Вариант факторного анализа, использованный нами, описан в работах^{5,11,12}. Программа факторного анализа написана на языке Фортран IV по алгоритму Симондса¹². При этом число факторов было задано равным двум ($n=2$). Это позволило нам описать более 97% от наблюдаемых изменений в спектрах (см.табл.2). Найденные методом факторного анализа векторы (V_1 и V_2) и их коэффициенты (C_1 и C_2) приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица I

Концентрации кислот и длины волн при которых спектральные данные обрабатывались методом факторного анализа

Исследованная система	Концентрации кислот % (по массе)	Длины волн
Ацетон в водных растворах серной кислоты	0;10,1;24,0;35,1;41,7; 50,8;58,8;65,3;71,0;74,1; 76,3;80,0;81,4;84,7;89,2; 92,9;96,2;98,1	230; 238; 246; 254; 262; 270; 278; 286; 294
Ацетон в водных растворах хлорной кислоты	0;9,7;19,9;29,7;34,9; 40,4;42,9;49,7;53,8;55,9; 57,6;60,9;62,9;64,8;67,8; 68,8;70,2;72,1	230; 238; 246; 254; 262; 270; 278; 286; 294
2-Бутанон в водных растворах серной кислоты	0;11,4;20,8;30,2;39,5; 55,3;60,1;65,2;69,0;72,1; 75,1;77,8;80,1;82,0;85,1; 87,8;94,2;94,3	230; 235; 240; 245; 250; 260; 270; 280; 290
2-Бутанон в водных растворах хлорной кислоты	0;10,0;19,9;31,6;40,0; 44,6;49,6;54,9;58,4;60,0; 62,5;63,2;66,0;66,1;68,0; 69,9;69,6;70,8	230; 235; 240; 245; 250; 260; 270; 280; 290

Таблица 2

Доли спектральных изменений (D) описываемых векторами V_1 и V_2 и значения V_1, V_2 ^{x)}

Исследованная система	Первый вектор (V_1)	Второй вектор (V_2)
Ацетон в водных растворах серной кислоты ^{xx)}	$D_1 = 63,6\%$ -101,0; 61,4; 178,2; 251,7; 269,6; 228,7; 155,3; 67,5; 12,5	$D_2 = 34,2\%$ 225,6; 207,8; 151,5; 74,7; -6,9; -67,7; 85,2; -69,0; -44,1
Ацетон в водных растворах хлорной кислоты	$D_1 = 79,2\%$ -23,4; -11,6; 1,42; 16,7; 21,9; 24,6; 20,0; 12,0; 5,0	$D_2 = 18,4\%$ 4,6; 11,3; 13,9; 13,5; 6,3; -0,1; -3,9; -4,3; -2,6
2-Бутанон в водных растворах серной кислоты	$D_1 = 65,1\%$ -39,6; -17,5; -2,7; 8,5; 17,9; 31,1; 33,6; 24,4; 11,6	$D_2 = 33,5\%$ 12,5; 21,5; 24,7; 25,1; 23,4; 13,2; 1,3; -5,3; -4,0
2-Бутанон в водных растворах хлорной кислоты	$D_1 = 90,3\%$ -46,0; -31,9; -20,4; -9,6; 0,1; 18,6; 27,8; 23,3; 11,6	$D_2 = 9,2\%$ 5,65; -2,36; -8,32; -11,79; -12,96; -10,15; -1,93; -4,18; -4,14

x) Значения V_1 и V_2 соответствуют длинам волн, приведенным в табл. I.

xx) В произвольном масштабе.

Таблица 3

Коэффициенты первых (C_1) и вторых (C_2)
векторов^{x)}

Исследованная система	$C_1 \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$
Ацетон в водных растворах серной кислоты	246;242;238;230;227; 225;196;165;109;55; -2;-108;-183;-262; -326;-354;-352;-345	-291;-267;-229; -183;-128;-31;80; 206;295;324;333; 360;220;121;-66; -174;-258;-310
Ацетон в водных растворах хлорной кислоты	286;256;250;235;227; 207;188;135;73;34; -4;-90;-166;-230; -365;-327;-357;-351	-236;-220;-199; -149;-92;-38;-31; 121;188;351;376; 404;251;190;-212; -220;-237;-368
2-Бутанон в водных растворах серной кислоты	280;289;291;266;253; 209;181;135;63;-3; -96;-184;-243;-297; -315;-306;-262;-261	-246;-190;-162; -155;-120;70;137; 255;308;343;310; 292;133;79;-98; -213;-354;-389
2-Бутанон в водных растворах хлорной кислоты	302;295;284;271;249; 220;176;111;40;-21; -100;-121;-262;-227; -293;-320;-328;-271	-255;-238;-195; -89;-53;21;117; 247;328;307;338; 242;195;73;-90; -229;-274;-448

x) Значения C_1 и C_2 соответствуют концентрациям кислот, приведенным в табл.1. Масштаб C_1 и C_2 соответствует масштабу векторов в табл.2.

Значения V_1 и V_2 , C_1 и C_2 из табл.2 и 3 могут быть использованы для восстановления измеренных спектров:

$$E_{1j} = \bar{E}_1 + C_{1,j} \cdot v_{1,i} + C_{2,j} \cdot v_{2,i} \quad (1)$$

где E_{1j} — молярный коэффициент экстинкции при длине волны λ_1 для раствора j . $\bar{E}_1$ — среднее значение E_{1j} при заданной длине волны λ_1 . В большинстве случаев (85 % от всех E_{1j}) разность между вычисленным (1) и экспериментальным значением E_{1j} был в пределах ± 1 единица E_{1j} . Только в случае 2 % от всех рассмотренных E_{1j} абсолютное значение вышеуказанной разности было больше 2 единиц E_{1j} .

Согласно работам^{5,14,15} предположено, что первый вектор и его коэффициент, описывающие главную долю изменчивости в спектрах, отражают процесс протонизации. Если это так, то восстановленный компонент спектров, обусловленный только лишь протонизацией

$$E_{1j} = \bar{E}_1 + C_{1,j} \cdot v_{1,i} \quad (2)$$

должен быть практически один и тот же в водных растворах как серной так и хлорной кислот. Из рис. 1 и 2 видно, что так оно и есть. Только изобестическая точка в водных растворах серной кислоты (235 и 241 нм у ацетона и 2-бутанона соответственно) находится в более коротковолновой части спектра, чем в водных растворах хлорной кислоты (245 и 250 нм у ацетона и 2-бутанона соответственно). Необходимо отметить, что максимумы первых векторов (v_1) в водных растворах серной кислоты смещены также в более коротковолновую область (см. рис.3).

Если коэффициент первого вектора (C_1) действительно отражает долю протонирования основания, то его следует сравнить с химическим сдвигом ЯМР, обычно принимаемым за меру протонирования рассматриваемого основания. Соответствующие химические сдвиги опубликованы только для водных растворов серной кислоты^{4,8,10}. Для ацетона зависимость $C_1 = f$ (% H_2SO_4) хорошо согласуется со смещением химического сдвига ЯМР (как для 1H так и для ^{13}C). Как и предполагалось, химический сдвиг начинает изменяться при более низких концентрациях кислоты, чем это наблюдается для C_1 .

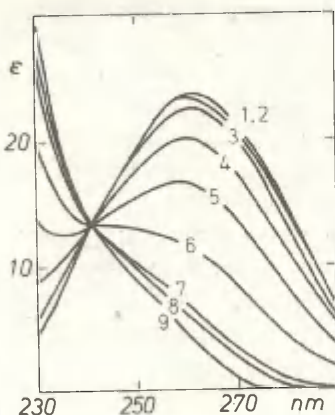


Рис.1. Восстановленный компонент спектров 2-бутанона в водных растворах серной кислоты, отражающей только протонизацию кетона (2). Процент серной кислоты (по массе): 1-0%, 2-20,8%, 3-39,5%, 4-60,1%, 5-69,0%, 6-75,1%, 7-80,1%, 8-85,1%, 9-94,2%.

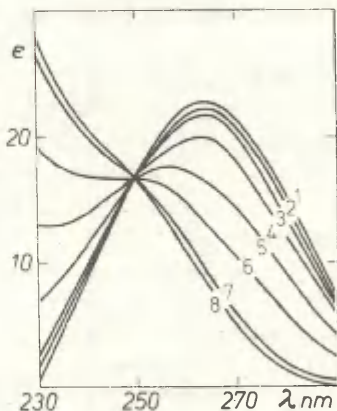


Рис.2. Восстановленный компонент спектров 2-бутанона в водных растворах хлорной кислоты, отражающей только протонизацию кетона (2). Процент хлорной кислоты (по массе): 1-0%, 2-19,9%, 3-40,0%, 4-49,6%, 5-58,4%, 6-62,5%, 7-66,0%, 8-68,0%.

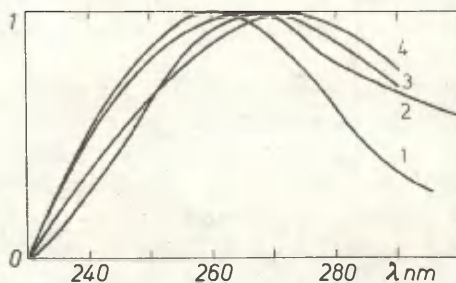


Рис.3. Первые векторы в стандартизованной шкале: 1-ацетон в $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$, 2-ацетон в $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$, 3-2-бутанон в $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ и 4-2-бутанон в $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$.

Это связано с тем, что химический сдвиг отражает сумму двух явлений – протонизацию и усиление водородных связей по мере роста концентрации кислоты. Менее понятная картина наблюдается в случае 2-бутанона в водных растворах серной кислоты (рис.5). Из зависимости $C_I = f(\% \text{H}_2\text{SO}_4)$ следует, что 2-бутанон протонируется при более низких концентрациях кислоты, чем это следует из данных ЯМР. Это трудно объяснить. Возможно, что в этом случае некоторая доля эффекта среды включена в C_I .

Предполагая, что C_I отражает в основном протонизацию основания, рассчитаны значения индикаторного отношения

$$I = \frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{C_{I(B)} - C_I}{C_I - C_{I(BH^+)}} \quad (3)$$

где $C_{I(B)}$ и $C_{I(BH^+)}$ – значения C_I для B и BH^+ форм соответственно. Значения I (3), приведенные в табл.4, использовались для вычисления pK_{BH^+} и сольватационного параметра $\mu^{\ddagger}$. Эти расчеты выполнены методом избыточной кислотности⁷. При этом использовались взвешенные²¹ значения $1,1 \geq \log I \geq -1,1$ и стандартные процедуры регрессионного анализа. Вычисленные значения pK_{BH^+} и $\mu^{\ddagger}$ приведены в табл.5.

По Р.А.Коксу¹⁴, в случае кетонов использованный нами подход к расчету константы основности дает вместо pK_{BH^+} разность $pK_{BH^+} - pK_I$, где pK_I описывает образование комплексов с водородной связью $B \cdots H^+ \cdot aq$. Мы не уверены, что образование этих комплексов $B \cdots H^+ \cdot aq$ практически заканчивается в растворах, где доля протонированной формы ничтожна. Более вероятно, что рассматриваемые два процесса – протонизация и усиление водородных связей – происходят в одних и тех же растворах, и их можно разделить при помощи метода факторного анализа.

Значения pK_{BH^+} исследованных кетонов в водных растворах серной кислоты сопоставлены с соответствующими данными литературы (см. табл.6). Значения pK_{BH^+} ацетона из разных источников не совпадают. Метод ЯМР (на ядрах 1H и

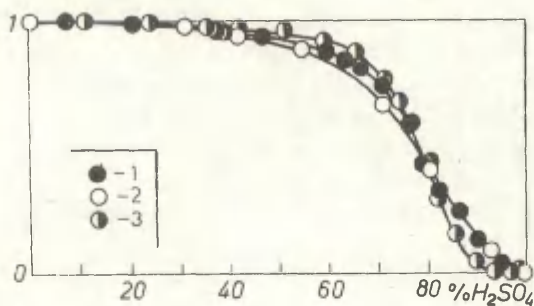


Рис. 4. Сравнение коэффициента первого вектора (C_I) ацетона в $H_2O-H_2SO_4$ с химическим сдвигом ЯМР (все величины в стандартизированной шкале): 1- 1H ЯМР 4 2- ^{13}C ЯМР 10 и 3- C_I

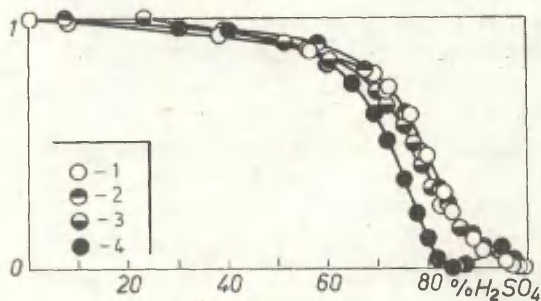


Рис. 5. Сравнение коэффициента первого вектора (C_I) 2-бутанона в $H_2O-H_2SO_4$ с химическим сдвигом ЯМР (все величины в стандартизированной шкале): 1- 1H ЯМР 8 2- 1H ЯМР 10 3- ^{13}C ЯМР 10 и 4- C_I .

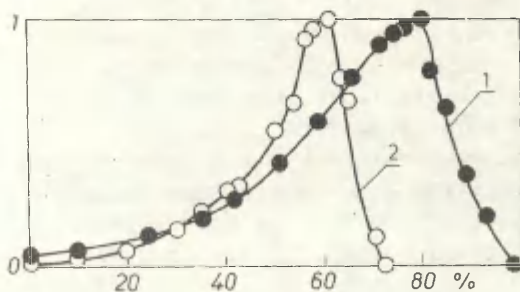


Рис. 6. Коэффициенты вторых векторов для ацетона в водных растворах серной кислоты (1) и хлорной кислоты (2).

Таблица 4

Индикаторные отношения I(3) для исследованных кетонов

% (по массе) H_2SO_4	log I	% (по массе) HClO_4	log I
<u>Ацетон</u>			
58,8	1,045	29,7	1,076
65,3	0,810	34,9	1,000
71,0	0,530	40,4	0,860
74,1	0,331	42,9	0,752
76,3	0,154	49,7	0,519
80,0	-0,157	53,8	0,315
81,4	-0,399	55,9	0,201
84,7	-0,740	57,6	0,096
		60,9	-0,135
		62,9	-0,357
		64,8	-0,579
<u>2-Бутанон</u>			
55,3	0,804	40,0	1,038
60,1	0,650	44,6	0,799
65,2	0,460	49,6	0,602
69,2	0,217	54,9	0,362
72,1	0,024	58,4	0,147
75,1	-0,250	60,0	-0,023
77,8	-0,562	62,5	-0,246
80,1	-0,871	63,2	-0,310
		66,0	-0,931
		66,1	-0,720

Таблица 5

Значения pK_{BH^+} и $m^{\text{ж}}$ для ацетона и 2-бутанона

Кетон	$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$		$\text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4$	
	pK_{BH^+}	$m^{\text{ж}}$	pK_{BH^+}	$m^{\text{ж}}$
Ацетон	$-3,74 \pm 0,49$	$0,46 \pm 0,09$	$-2,26 \pm 0,22$	$0,32 \pm 0,06$
2-Бутанон	$-3,17 \pm 0,31$	$0,44 \pm 0,07$	$-2,66 \pm 0,37$	$0,41 \pm 0,09$

^{13}C) с обработкой данных по Баннету-Олсену дает менее отрицательные значения pK_{BH^+} , чем УФ спектры, обработанные методом факторного анализа с последующим применением концепции избыточной кислотности⁷,

Таблица 6

Значения pK_{BH^+} для ацетона и 2-бутанона в водных растворах серной кислоты

pK_{BH^+}	Использованный метод	Литература
	<u>Ацетон</u>	
$-3,35 \pm 0,07$ ($m^{\text{ж}}=0,55$)	УФ и ЯМР-спектроскопия + факторный анализ + метод избыточной кислотности (в оригинале $-3,35$ представляет собой разность $pK_{\text{BH}^+} - pK_{\text{I}}$)	I4
$-3,74 \pm 0,49$ ($m^{\text{ж}}=0,46$)	УФ-спектроскопия + факторный анализ + метод избыточной кислотности	Получено нами
$-2,72$ ($\sigma=0,71$)	^{13}C ЯМР + метод Баннета-Олсена	10
$-2,85 \pm 0,05$ ($\sigma=0,75$)	^1H ЯМР + метод Баннета-Олсена	4
	<u>2-Бутанон</u>	
$-2,82$ ($\sigma=0,69$)	^{13}C ЯМР + метод Баннета-Олсена	10
$-3,17 \pm 0,31$	УФ-спектроскопия + факторный анализ + метод избыточной кислотности	Получено нами

Это несовпадение нельзя отнести к разным методам экстраполяции, так как при $\chi^{\text{ж}} = 0,4-0,6$ методы Баннета-Олсена⁶ и Кокса-Эйтса⁷ дадут практически одни и те же значения pK_{BH^+} ¹⁶. С другой стороны, в случае 2-бутанона значения pK_{BH^+} , полученные методом ЯМР¹⁰ и в настоящей работе, весьма близки между собой (см. табл.6).

Сравнивая полученные значения pK_{BH^+} для кетонов в двух использованных сильноокислых системах, бросается в глаза, что в водных растворах хлорной кислоты исследованные кетоны оказались более сильными основаниями, чем в водных растворах серной кислоты.

Это совпадает с выводом, сделанным в работах^{17,18}, где протонизация кетонов исследовалась по их УФ спектрам в дальнем ультрафиолете в интервале длин волн 190-212 нм. По всей вероятности такое несовпадение значений pK_{BH^+} указывает на несовершенство использованных методов экстраполяции, т.е., что эти методы еще не полностью элиминировали влияние анионов кислот.

В работах, где метод факторного анализа использовался для исследования основности слабых оснований, коэффициенту второго вектора уделено мало внимания, так как этот вектор обычно описывает лишь небольшую долю от изменений в спектрах. В случае ацетона и 2-бутанона вклад второго вектора в картину спектральных изменений значительно больше: от 9 до 34% (см. табл.2). Поэтому можно допустить, что в этом случае в значениях S_2 несущественно отражаются случайные ошибки эксперимента. Отсюда следует возможность использовать значения S_2 для исследования природы т.н. "эффекта среды", учитываемого вторым фактором. Необходимо отметить, что виды зависимостей $S_2 = f(\% \text{ кислоты})$ весьма похожи друг на друга как для кетонов, так и для анилидов¹⁹. По мере роста концентрации кислоты кривые $S_2 = f(\% \text{ кислоты})$ сначала медленно поднимаются, и, проходя максимум, достаточно резко опускаются (см. рис. 6 и 7). Эта картина наблюдается как в водных растворах серной кислоты, так и в водных растворах хлорной кислоты. Во всех изученных слу-

чаях максимум в значениях C_2 наблюдается вблизи концентрации кислоты, где исследуемое основание полупротонировано. Так кетоны имеют этот максимум в 72–80% H_2SO_4 (61% $HClO_4$), а анилиды соответственно в 45–55% H_2SO_4 (42–46% $HClO_4$). Если допустить, что описываемый значениями C_2 "эффект среды" представляет собой образование водородных связей и их усиление по мере роста концентрации кислоты, то можно ожидать, что C_2 определяется активностью H_3O^+ в растворах. Причем зависимость C_2 от $a_{H_3O^+}$ должна быть одной и той же для водных растворов серной и хлорной кислот. Последнее требование правомерно, конечно, если анион кислоты не участвует в процессах, описываемых значениями C_2 . Из рис. 8 и 9 видно, что зависимость $C_2 = f(\log a_{H_3O^+})$ практически одна и та же для водных растворов серной и хлорной кислот. Если вместо $\log a_{H_3O^+}$ вставить в $C_2 = f(P)$, какой-либо другой параметр среды P ($P = H_0^{21,22}$, $\log a_{H^+}^{20}$, $\log a_{H_2O}^{23,24}$, x^7 , P_W^{25}), то для водных растворов серной и хлорной кислот получаются разные зависимости $C_2 \neq f(P)$. Исключением от этого правила является функция кислотности $H_A^{26,27}$ — она дает тоже единую функцию $C_2 = f(P)$ для двух использованных нами сильно-кислых систем. Однако, физический смысл H_A не ясен. Поэтому можно пренебречь зависимостью $C_2 = f(H_A)$ и допустить, что "эффект среды" учитываемый вторым фактором (вектором v_2 и его коэффициентом C_2) представляет собой по всей вероятности, процесс образования (и усиления) водородной связи по мере роста концентрации кислоты. Поскольку водородная связь образуется между неионизованной формой основания и гидратированным протоном, то легко объяснимым становится резкое уменьшение значений C_2 в области, где индикаторное отношение $I < 1$ — это просто результат исчезновения в растворе В-формы из-за протонизации.

Экспериментальная часть

Использовались препараты кетонов ч.д.а. Перед снятием

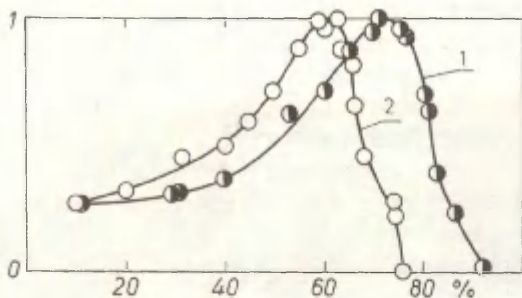


Рис.7. Коэффициенты вторых векторов для 2-бутанона в водных растворах серной кислоты (1) и хлорной (2).

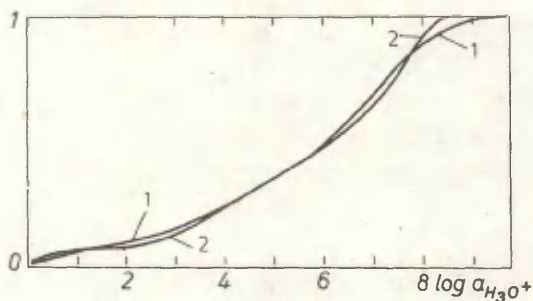


Рис.8. Зависимости $C_2 = f(\log a_{H_3O^+})$ для ацетона в водных растворах серной (1) и хлорной (2) кислот.

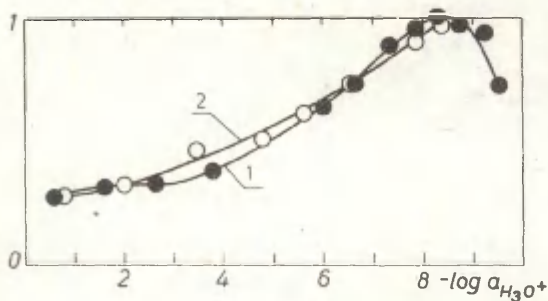


Рис.9. Зависимости $C_2 = f(\log a_{H_3O^+})$ для 2-бутанона в водных растворах серной (1) и хлорной (2) кислот

спектров кетоны очищались дополнительно ректификацией. Серная и хлорная кислоты были марки х.ч. Концентрированная хлорная кислота (72% по массе) готовилась путем дистиллиции 57%-ной кислоты при 30 мм Hg. Концентрации кислот устанавливались по плотности их водных растворов. Спектры кетонов снимались при $25,0 \pm 0,2$ °C на спектрофотометре фирмы "Хитачи" EPS-3T. Методика регистрации спектров описана в работе¹⁹. УФ-спектры ацетона взяты из работы²⁸. Спектры обрабатывались при помощи факторного анализа на ЭВМ ЕС-1022 по программе, составленной согласно алгоритму Симондса¹².

Л и т е р а т у р а

1. Г.Ф.Терещенко, Т.И.Смирнова, Г.И.Колдобский, В.А.Островский, А.С.Енин, Л.И.Багаг, Ж.орг. химии, 7, 236 (1972).
2. G.C.Levy, J.D.Cargioli and W.Racela, J.Am.Soc., 92, 6238 (1970).
3. C.C.Greig and C.D.Johnson, J.Am.Chem.Soc., 90, 6453 (1968).
4. A.Levi, G.Modena and G.Scorrano, J.Am.Chem.Soc., 96, 6585 (1974).
5. J.T.Edward and S.Ch. Wong, J.Am.Chem.Soc., 99, 4229 (1977).
6. J.F.Bunnett and F.P.Olsen, Can.J.Chem., 44, 1899 (1966).
7. R.A.Cox and K.Jates, J.Am.Chem.Soc., 100, 3861 (1978).
8. D.G.Lee, Can.J.Chem., 48, 1919 (1970).
9. D.G.Lee and M.H.Sadar, J.Am.Chem.Soc., 96, 2862 (1974).
10. R.A.McClelland and W.F.Reinolds, Can.J.Chem., 54, 718 (1976).
11. T.W.Anderson, "Introduction to Multivariate Analysis", J.Wiley and Sons, New York (1958).
12. J.L.Simonds, J.Opt.Soc.Am., 53, 968 (1963).
13. R.L.Reeves, J.Am.Chem.Soc., 88, 2240 (1966).
14. R.A.Cox, C.R.Smith and K.Jates, Can.J.Chem., 57, 2952 (1979).

15. R.I. Zalewski, J.Chem.Soc., Perkin Trans.II, 1637 (1979).
16. U.L. Haldna, Organic Reactivity, 16, 129 (1979).
17. Э.Соонике, Ю.Халдна, Реакц. способн. орган. соед., 6, II33 (1969).
18. Э.Урбас, Ю.Халдна, Реакц. способн. орган. соед., 7, I247 (1970).
19. Ю.Халдна, Х.Куус, А.Муршак, Реакц. способн. орган. соед., 17, 314 (1980).
20. Ю.Л.Халдна, И.А.Коппель, Реакц. способн. орган. соед., 13, 76 (1976).
21. C.D. Johnson, A.R. Katritzky and S.A. Shapiro, J.Am.Chem. Soc., 91, 6654 (1969).
22. S.A. Attiga and C.H. Rochester, J.Chem.Soc., Perkin Trans II, 1624 (1974).
23. W.F. Giauque, E.W. Hornung, J.F. Kunzler and T.R. Rubin, J.Am.Chem.Soc., 82, 62 (1960).
24. H. Wai and K. Jates, Can.J.Chem., 47, 2326 (1969).
25. Ю.Л.Халдна, Х.Ю.Куус, Реакц. способн. орг. соед., 15, 403 (1978).
26. J.T. Edward and S.C. Wong, Can.J.Chem., 55, 2492 (1977).
27. K. Jates, H. Wai, G. Welch and R.A. McClelland, J.Am.Chem. Soc., 95, 418 (1973).
28. H. J. Campbell and J.T. Edward, Can.J.Chem., 38, 2109 (1960).

Щелочной гидролиз фенилацетатов в водно-диоксанных системах. Влияние температуры и среды

Б.И.Истомин, Б.Н.Баженов, Б.Л.Финкельштейн,
Г.Д.Елисеева

Институт нефте- и углехимического синтеза при
Иркутском университете, а/я 2779, Иркутск,
664033

Поступило 28 ноября 1980г.

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика щелочного гидролиза ряда замещенных фенилацетатов (I) в водно-диоксанных смесях при 15 и 55°C. Используя ранее опубликованные данные для 25°C, вычислены активационные параметры реакции и показан изоэнтальпийный характер процесса как в отношении ароксильного заместителя, так и в отношении состава смеси вода-диоксан. Найдена удовлетворительная приложимость принципа ЛСЭ к эффекту среды в данной серии при любой температуре, показана значительная неаддитивность эффектов среды и строения ароксильной группы на изученный процесс. На основе ранее опубликованных экспериментальных данных по суммарным константам скорости бимолекулярного распада эфиров I в водно-этанольных растворах NaOH и полученных в этой работе данных оценены константы скорости реакций эфиров с ионами HO^- и EtO^- в смесях вода-этанол. Рассмотрена энергетика взаимодействия фенилацетатов с ионом HO^- в воде и построена полная диаграмма "свободная энергия - координата реакции" для не замещенного фенилацетата.

Хорошо известно (например, см. I-3), что константы ско-

рости реакции эфиров карбоновых кислот с нуклеофилом HO^- сильно зависят не только от их строения, но и от среды. Как нами показано^{4,5}, характер влияния среды на щелочной гидролиз эфиров $\text{MeCOOC}_6\text{H}_4\text{X}$ (I) в водно-диоксановых смесях зависит от заместителя X в ароксильной группе. Ниже приведены результаты исследования влияния температуры на кинетику щелочного гидролиза I в смесях воды с диоксаном. Измеренные спектрофотометрически при 15 и 55°C бимолекулярные константы скорости k приведены в табл. I. Значения k^{25} взяты из работ^{4,5}, а величины k для гидролиза I в водных растворах щелочи при 15 и 55°C – из работы⁶. Величины^{4,6}

k^{25} для *p*-нитро- и незамещенного эфиров I хорошо согласуются с данными⁷ (25°C, $\mu = 1.0$). Ионная сила среды в нашем эксперименте не поддерживалась постоянной, так как этот фактор мало влияет на константы скорости щелочного гидролиза эфиров с незаряженными заместителями^{8a,9}.

Результаты исследования

Найденные значения параметров уравнения Аррениуса и энтропии активации $\Delta S^\ddagger_{298}$ (табл.2, рис. I) лежат в характерных для подобных реакций пределах^{8,10,11}. Отрицательные значения $\Delta S^\ddagger_{298}$ определяются "завязыванием" новой связи в переходном состоянии лимитирующей стадии¹². Этот процесс сопровождается реорганизацией растворителя: частичной десольватацией нуклеофила и вытеснением молекул растворителя по линии "стыковки" нуклеофила с реакционным центром субстрата, а также увеличением степени сольватации карбонильного кислорода за счет роста на нем электронной плотности. Чистым эффектом таких изменений будет, по-видимому, некоторый положительный вклад в суммарную энтропию активации.

Величина E_a ($\Delta H^\ddagger_{298}$) не зависит от (табл.2) строения ароксильной группы эфира и содержания диоксана, составляя 11.39±0.31 ккал/моль. Изотальпийность щелочного гидролиза I в воде показана в работе¹¹. Следовательно, сильная зависимость k от X и среды в данной серии вызвана только изменениями энтропии активации. Щелочной гидролиз I в

Таблица I

Бимолекулярные константы скорости k (л/моль·сек) щелочно-го гидролиза $\text{MeCOOC}_6\text{H}_4\text{X}$ в воде и водно-диоксановых смесях

X	состав среды ^a	k , л/моль·сек		
		15°C	25°C	55°C
p-NO ₂	0	4.697±0.219 ⁰	9.931±0.157 ⁰	51.87±1.00 ⁰
	20		10.751±0.095 ^B	
	40		11.963±0.115 ^B	
	50	7.389±0.068	12.880±0.140 ^B	74.53±1.65
	60		13.752±0.114 ^B	
	70	8.190±0.107	15.620±0.105 ^B	86.77±1.55
	80		17.524±0.199 ^B	
p-Br	0	1.219±0.044 ⁰	2.694±0.073 ⁰	14.141±0.423 ⁰
	50	0.949±0.015	1.930±0.026 ^B	10.707±0.169
	70	0.922±0.007	1.706±0.012	10.178±0.099
	80		1.730±0.013 ^B	
H	0	0.774±0.022 ⁰	1.421±0.013 ^B	8.118±0.121 ⁰
	20		1.093±0.011 ^B	
	40		0.894±0.014 ^B	
	50	0.399±0.004	0.796±0.017 ^B	4.660±0.040
	60		0.632±0.040 ^B	
	70	0.293±0.003	0.562±0.003 ^B	3.509±0.011
	80		0.554±0.006 ^B	
p-Me	0	0.614±0.025 ⁰	1.048±0.014 ⁰	6.962±0.119 ⁰
	50	0.292±0.003	0.519±0.004 ^B	3.375±0.041
	70	0.205±0.002	0.398±0.002 ^B	2.582±0.026
	80		0.389±0.004 ^B	

^aСодержание диоксана в смеси; объемный %.

⁰Из работы⁶. ^BИз работы⁴.

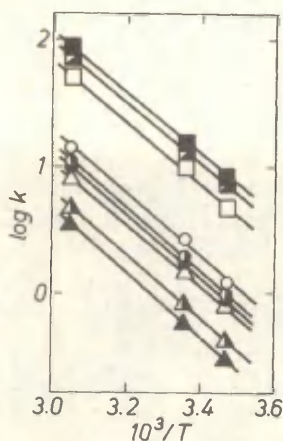


Рис. I. Температурная зависимость величин $\lg k$ для щелочного гидролиза р-нитро- (□, ◻, ■), р-бром- (○, ●, ●) и незамещенного (△, △, △) фенол-ацетатов в воде (□, ○, △), 50% (◻, ●, △) и 70% (■, ●, ▲) диоксана.

Таблица 2

Параметры уравнения Аррениуса и энтропия активации $\Delta S_{298}^\ddagger$ для щелочного гидролиза эфиров $\text{MeCOOC}_6\text{H}_4\text{X}$ в водно-диоксановых смесях

X	состав среды ^a	$\lg A$	E_a , ккал/моль	τ	s_0	$\Delta S_{298}^\ddagger$, э.е.
p-Me	0	8.55±0.48	11.59±0.67	0.998	0.045	-21.42
	50	8.26±0.35	11.63±0.48	0.999	0.033	-22.64
	70	8.36±0.12	11.94±0.16	0.999	0.011	-22.13
H	0	8.29±0.13	11.08±0.18	0.999	0.012	-22.49
	50	8.34±0.06	11.52±0.09	0.999	0.006	-22.16
	70	8.33±0.11	11.70±0.15	0.999	0.010	-22.24
p-Br	0	8.72±0.44	11.35±0.61	0.998	0.041	-20.32
	50	8.58±0.17	11.33±0.24	0.999	0.016	-21.05
	70	8.56±0.16	11.34±0.22	0.999	0.015	-21.26
p-NO ₂	0	9.16±0.33	11.17±0.46	0.999	0.031	-18.40
	50	9.16±0.29	10.96±0.40	0.999	0.027	-18.56
	70	9.32±0.00	11.09±0.00	0.999	0.000	-17.71

^aСодержание диоксана в смеси; объемный %. Величины $\Delta S_{298}^\ddagger$ вычислены как $\Delta S_T^\ddagger = (\Delta H_T^\ddagger - \Delta G_T^\ddagger)/T$ при $T=298^\circ\text{K}$. Пределы расчетной неопределенности $\Delta S_{298}^\ddagger$ приближенно равны $\pm s(E_a)/298$.

56% (w/w) ацетоне является практически изоэнтропийным процессом: ($\lg A$) составляет $8.8 \pm 0.3^*$ при $(\lg A)_{\min.}$ и $(\lg A)_{\max.}$ $8.3 \pm 0.2^*$ и $9.1 \pm 0.2^*$ соответственно; E_a при этом изменяется от 10.8 ± 0.6 до 12.7 ± 0.2 ккал/моль для р-нитро- и незамещенного эфиров соответственно. В то же время щелочной гидролиз бензоатов $R_1COOC_6H_4X$ (II) в воде и водном диоксане – компенсационная серия⁸. Следовательно, варьирование условий реакции или строения субстрата может изменить характер реакционной серии при неизменности ее механизма.

В среде одного состава влияние X на k описывается константами $\bar{G}^\circ$ (рис.2, табл.3). Величина ρ не зависит, вследствие изоэнтропийности серии, от температуры^{жж}, но сильно увеличивается с ростом содержания органического компонента в смеси, что характерно для щелочного гидролиза эфиров карбоновых кислот, содержащих арильный фрагмент в кислотной или спиртовой частях молекулы^{жжж}.

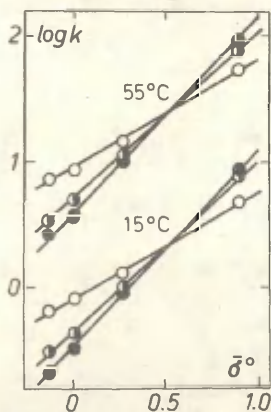


Рис.2. Зависимость $\lg k$ от $\bar{G}^\circ$ для щелочного гидролиза эфиров I в воде (○), 50% (◐) и 70% (●) водно-диоксановых смесях при 15 и 55°C. Зависимость при 25°C аналогична (см.6).

*Рассчитано нами по данным¹⁰.

^{жж}Для щелочного гидролиза I в 56% ацетоне¹⁰ или II в воде и водном диоксане ρ достоверно зависит от температуры.

^{жжж}При небольших добавках (до 10-15%) органического компонента величина ρ практически совпадает с ее значением в воде; например, см.¹⁴.

Таблица 3
 Параметры уравнения Гаммета-Тафта^а для воды и водно-диоксанных смесей

t, °C	состав среды ^б	lg k ₀	ρ	г	s ₀
15	0	-0.110±0.014	0.862±0.031	0.998	0.024
25		0.160±0.012	0.945±0.025	0.999	0.020 ^B
55		0.935±0.017	0.864±0.035	0.998	0.028
15	50	-0.373±0.017	1.380±0.036	0.999	0.028
25		-0.090±0.012	1.351±0.026	0.999	0.021 ^B
55		0.690±0.013	1.317±0.027	0.999	0.021
15	70	-0.485±0.027	1.573±0.056	0.998	0.045
25		-0.205±0.024	1.569±0.052	0.999	0.041 ^B
55		0.593±0.025	1.506±0.053	0.998	0.042
25	80	-0.210±0.024	1.628±0.052	0.998	0.041 ^B

^аКонстанты $\bar{G}^\circ$ взяты из работы¹⁵. ^бСодержание диоксана в смеси; объемный %. ^вИз работы⁴.

При 25° величины k эфиров I с $X=p\text{-NO}_2$ и $X=p\text{-Br, H, p-Me}$ с ростом содержания диоксана изменяются в противоположных направлениях^{4,5}. При этом к влиянию данного фактора на k удовлетворительно применим принцип ЛСЭ^{4,5}*, т.е. для любого эфира I соблюдается уравнение

$$\lg k_{ij} = \lg k_{i0} + a_1 s_j \quad (1)$$

где k_{ij} и k_{i0} - величины k для i -того эфира в j -той и стандартной средах соответственно, a_1 - зависящий от X коэффициент и s_j - параметр среды, вычисленный по экспериментальным данным для одного из эфиров I

$$s_j = \lg k^{25}(X, j\text{-тая среда}) - \lg k^{25}(X, \text{вода}) \quad (2)$$

При 15 и 55° (табл. I, рис. 2) характер влияния среды на k

* Для варьирования в содержании диоксана от 0 до 70 %. Точки для 80% смеси уравнению (I) не подчиняются⁴, что, возможно, связано с изменением детального механизма сольватации при переносе реакционной системы в эту среду.

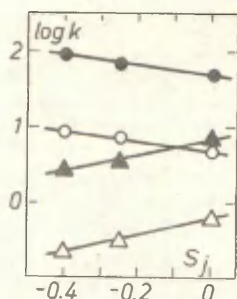


Рис.3. Зависимость $\lg k$ щелочного гидролиза эфиров I от состава среды при 15 и 55°C. Зависимость при 25° аналогична (см.6). Мера среды s_j определена как разность $\lg k^{25}(p\text{-NO}_2, j\text{-тая среда}) - \lg k(p\text{-NO}_2, \text{H}_2\text{O})$. Точки $\bigcirc$ и $\bullet$ отвечают p-нитро- и $\triangle$ и $\blacktriangle$ - p-метилфенилацетату при 15 и 55°C соответственно. Зависимости для p-бром- и незамещенного фенилацетатов аналогичны.

Таблица 4

Статистические показатели и коэффициенты регрессий вида (I)^a для гидролиза эфиров I в воде и водном диоксане

x_1	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg k_{10}$	a_1	r	s_0
p-NO ₂	15	0.69±0.04	1.25±0.34	0.964	0.048
	25	0.997 ⁶	1.00 ⁶		
	55	1.72±0.02	1.15±0.17	0.989	0.024
p-Br	15	0.08±0.03	-0.63±0.23	0.939	0.032
	25	0.42±0.02	-1.02±0.18	0.985	0.025
	55	1.14±0.03	-0.74±0.22	0.957	0.030
H	15	-0.12±0.04	-2.16±0.27	0.992	0.037
	25	0.15±0.02	-2.06±0.12	0.998	0.017
	55	0.90±0.02	-1.87±0.18	0.995	0.026
p-Me	15	-0.23±0.04	-2.44±0.29	0.993	0.041
	25	0.00±0.05	-2.16±0.37	0.985	0.052
	55	0.82±0.05	-2.22±0.39	0.984	0.055

^a

Параметр s_j вычислен по ур.(2) из значений k^{25} для p-нитрофенилацетата. В работах^{4,5} параметр s_j рассчитывался из данных для незамещенного эфира (25°). Во всех корреляциях этой таблицы $n = 3$. По определению s_j ; см. примечание (a); без учета данных в 80% диоксане.

полностью аналогичен наблюдавшемуся^{4,5} при 25°: зависимость k от содержания диоксана обращается при замене $X = p\text{-NO}_2$ на $p\text{-Br}$, H или $p\text{-Me}$, принцип ЛСЭ к влиянию среды на k хорошо применим (рис.3, табл.4), величина и знак a_1 в уравнении (I) зависят от X , но не зависят от температуры.

Как и при 25°, влияние X и среды на k при 15 и 55° описывается уравнением (табл.5)

$$\lg k = a_0 + a_1 \bar{S}^0 + a_2 S + a_3 \bar{S}^0 S \quad (3)$$

Таблица 5

Коэффициенты и статистические показатели регрессий вида (3)^a для гидролиза эфиров I в воде и водном диоксане

параметры	регрессии вида (3)		
	15°	25° ^б	55°
a_0	-0.130±0.022	0.148±0.018	0.920±0.021
a_1	0.900±0.047	0.959±0.038	0.889±0.044
a_2	-1.890±0.170	-1.871±0.136	-1.758±0.157
a_3	3.623±0.362	3.189±0.288	3.298±0.334
n	12	12	12
R	0.998	0.998	0.998
S_0	0.040	0.032	0.037
$\hat{S}_0^0$	0.522±0.047	0.587±0.038	0.533±0.044

^aПараметр S_j введен из данных для p -нитрофенилацетата, 25°С. Регрессия при 25° не описывает k в 80% диоксане; см. текст. ^бРегрессия отличается от приведенных в работах^{4,5} из-за различий в параметрах S_j ; см. примечание (a) в таблице 4.

В соответствующих регрессиях коэффициенты a_1 и a_3 , а также изопараметрическое значение¹⁶ $\bar{S}^0$ не зависят от температуры. Благодаря приложимости принципа ЛСЭ к влиянию всех варьируемых в данном эксперименте факторов, зависимость k от X , состава среды и температуры (15°-55°С) должна описываться¹⁷ единым уравнением

$$\lg k = b_0 + b_1 \bar{G}^0 + b_2 S + b_3 \bar{C} + b_4 \bar{G}^0 S + b_5 \bar{G}^0 \bar{C} + b_6 S \bar{C} + b_7 \bar{G}^0 S \bar{C} \quad (4)$$

где $\bar{C} = 10^3(1/T - 1/298)$ — приведенная температура. Соответствующие регрессии приведены в табл. 6.

Таблица 6

Коэффициенты и статистические показатели регрессий вида (4)^а для гидролиза эфиров I в воде и водном диоксиде

параметры	ожидаемые значения	уравнение А	уравнение В
b_0	0.159 ± 0.012^0	0.158 ± 0.012	0.156 ± 0.011
b_1	0.945 ± 0.025^0	0.920 ± 0.026	0.916 ± 0.024
b_2	-2.056 ± 0.121^B	-1.858 ± 0.092	-1.836 ± 0.086
b_3	-2.444 ± 0.108^T	-2.484 ± 0.064	-2.485 ± 0.033
b_4	3.189 ± 0.288^D	3.404 ± 0.195	3.370 ± 0.183
b_5	0	0.069 ± 0.135	—
b_6	0	-0.313 ± 0.485	—
b_7	0	0.539 ± 1.029	—
n		36	36
R		0.998	0.998
S_0		0.035	0.035

^аПараметр S вычислен по данным для *p*-нитрофенилацетата при 25°C; ⁰Коэффициенты $\lg k_0$ и ρ уравнения Гаммета-Тафта в воде (25°C). ^BКоэффициент a_1 в регрессии вида (I) для незамещенного эфира при 25°C (табл. 4). ^TКоэффициент a_1 в уравнении Аррениуса $\lg k = a_0 + a_1/T$ для незамещенного эфира в воде. ^DКоэффициент a_4 в регрессии вида (3) при 25°C (табл. 5).

Вследствие изоконтальности серии коэффициенты $b_5 - b_7$ незначимы, тогда как оценки $b_0 - b_4$ хорошо согласуются с их ожиданиями. Уравнение В в табл. 6 описывает все экспериментальные данные, кроме k в 80% диоксиде, и фактически является функциональной зависимостью. Очевидно, что все уравнения Аррениуса, Гаммета-Тафта, а также регрессии вида (I)

и (3) для щелочного гидролиза I в водно-диоксановых системах (см. табл. 2 - 4) - частные случаи более общей зависимости: а именно уравнения В в табл.6. Экспериментально наблюдаемое обращение влияния среды в данной серии определяется значительной неаддитивностью эффектов строения ароксильной группы и среды. Интерпретация этого обращения дана в работе⁴.

Обсуждение результатов

Кинетические измерения в данной работе выполнены по появлению ароксильного иона. Бимолекулярные константы скорости $k_{\text{набл.}}$ (табл. I) вычислены методом наименьших квадратов из линейной зависимости

$$k_I = a_0 + k_{\text{набл.}} C_{\text{NaOH}} \quad (5)$$

между псевдомолекулярной константой $k(C^{-I})$ и исходной концентрацией щелочи C_{NaOH} в растворе ($C_{\text{NaOH}} \gg C_{\text{Э}}$, где $C_{\text{Э}}$ - концентрация эфира). Уравнение (5) хорошо соблюдается ($r \geq 0.99$) при любых вариациях строения эфира, температуры и состава смеси. При этом a_0 статистически незначим, т.е. нейтральный гидролиз в условиях эксперимента не вносит значимого вклада в величину k . Таким образом, кинетические закономерности исследованной реакции в охваченных экспериментом пределах варьирования факторов описываются уравнением

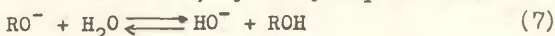
$$-\frac{dC_{\text{Э}}}{dt} = \frac{dC_{\text{ArO}^-}}{dt} = k_{\text{набл.}} C_{\text{Э}} C_{\text{NaOH}} \quad (6)$$

Зависимость от состава среды чувствительности щелочного гидролиза эфиров карбоновых кислот к строению спиртовой и кислотной частей молекулы и рост ρ с увеличением содержания органического компонента являются хорошо известными фактами^{4, 18, 19}. Данная работа лишь их подтверждает. Неожиданным является обращение характера зависимости

$k_{\text{набл.}}$ от состава среды с изменением ароксильной группы. При этом картина влияния растворителя не зависит от температуры, так как в водно-диоксановых смесях, как и в воде^{6, 11}, данный процесс является изохитальным.

Сопоставление с результатами кинетических исследований распада эфиров I в водно-этанольных щелочных растворах

В водно-этанольных смесях²⁰⁻²³, как и в других водно-спиртовых системах^{21,24}, существует равновесие



Величина кажущейся константы* K' этого равновесия, зависит, хотя и в небольшой степени, от состава смеси²⁰. В реакциях нуклеофильного замещения при карбонильном углероде^{25,26}, как и при фосфорильном фосфоре²⁷ или при сульфонильной и сульфенильной сере²⁸, алкоксильные ионы RO^- , и в частности MeO^- и EtO^- , являются более сильными нуклеофилами по сравнению с HO^- ~~жж~~. В щелочных растворах в смесях $\text{H}_2\text{O} - \text{RON}$ для эфиров $\text{R}'\text{COOR}$ с с одноименными со спиртовым компонентом среды алкоксильными группами единственным кинетически наблюдаемым процессом является реакция с HO^- ²². Как правило, константы скорости таких реакций (например, щелочного гидролиза этиловых эфиров различных кислот в водно-этанольных смесях) падают с ростом содержания спирта^{10,19,29-31}, что согласуется с предсказаниями электростатических теорий влияния среды³. В щелочных растворах в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{R}''\text{ON}$ для эфира $\text{R}'\text{COOR}$, вследствие равновесия (7), кинетически наблюдаемыми уже будут как его реакция с ионом HO^- , так и с ионом $\text{R}''\text{O}^-$, и, кроме того, реакция щелочного гидролиза эфира $\text{R}'\text{COOR}''$. Такая ситуация, очевидно, должна иметь место и для эфиров фосфорной, фосфоновых~~жжж~~, фосфиновых~~жжж~~, тиофосфиновых~~жжж~~, а также

*Эквивалентна K' в работе²⁰.

~~жж~~ По данным^{25,26} для p-нитрофенилацетата (H_2O , 25°C)

$k_{\text{OMe}}/k_{\text{OH}} \approx 51$ и $k_{\text{OMe}}/k_{\text{OEt}} \approx 2.7$ (оценено по соотношению продуктов перегэтерификации и гидролиза).

~~жжж~~ Если в реакциях замещения при фосфорильном, фосфилильном или тиофосфилильном фосфоре, как и при фосфорильном фосфоре²⁷, алкоксильные ионы являются более сильными нуклеофилами, чем гидроксил.

а также сульфокислот. Вместе с тем, суммарные бимолекулярные константы скорости распада *m*, *p*-замещенных эфиров $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OAr}^{32}$, $\text{PhMeP}(\text{S})\text{OAr}^{32}$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OAr}^{33}$ и $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OAr}^{34}$ уменьшаются с ростом содержания этанола в водно-спиртовом растворе щелочи (или дают U-образную зависимость $k_{\text{набл.}}$ от состава смеси³⁴). Аналогичное уменьшение брутто-константы с ростом содержания этанола в водно-спиртовом растворе наблюдается для различных *m*, *p*-замещенных бензоатов $\text{PhC}(\text{O})\text{OAr}^{86}$. Следовательно, реакции перэтерификации сложных эфиров крайне чувствительны к эффектам среды и с ростом содержания спирта в водно-спиртовом растворе щелочи их константы скорости могут резко падать. Некоторое представление о подобных эффектах дает работа³⁵, где показано, что величина константы скорости реакции между EtO^-Na^+ и $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-p}$, протекающей в смеси бензола с этанолом при 25° и приводящей к триэтилфосфату, падает в 40 раз при увеличении содержания спирта от 0.96 до 17.1 моль/л*. Падение скорости с увеличением содержания этанола наблюдается также для реакции между фенилацетатом и этилатом калия в смеси бензола с этанолом⁴⁰.

Скорость исчезновения эфира I и появления соответствующего аниона ArO^- в водно-этанольной щелочи хорошо подчиняется кинетическому закону (6)^{4,6,36}. При этом в среде одного состава влияние заместителя X на величину $k_{\text{набл.}}$ хорошо описывается уравнением Гаммета-Тафта, влияние температуры — уравнением Аррениуса, а величины E_a в 50% и 90% этаноле совпадают между собой и с величинами E_a , найденными для воды и водно-диоксановых смесей, и не зависят от X. К влиянию состава водно-этанольной смеси на эффективную константу $k_{\text{набл.}}$ для любого эфира I, кроме незамещенного, применим принцип ЛСЗ⁶, хотя характер влияния этого фактора обращается при изменении X от *p*-NO₂ к *p*-Me, а $k_{\text{набл.}}$

*В присутствии каталитических добавок гексаметапола величина k этой реакции при том же изменении состава среды падает уже в 165 раз (!).

для незамещенного ацетата не зависит от содержания спирта^{6,36}. Другими словами, закономерности влияния ароксильной группы, среды и температуры на кинетику превращения ацетатов I в смесях воды с этанолом очень похожи на наблюдаемые в водно-диоксановой системе, хотя в водно-спиртовых растворах щелочи, наряду со щелочным гидролизом этих эфиров протекает их перэтерификация, что очевидно из временной зависимости ПМР спектров систем незамещенный ацетат I - H_2O - $EtOH$ - $NaOH$ и этилацетат - H_2O - $EtOH$ - $NaOH$ (соотношение $H_2O/EtOH$ 20/80% (v/v), концентрация $NaOH$ $(3-5) \cdot 10^{-2} M$) и сопоставления их с ПМР спектрами систем $MeCOOH$ - H_2O - $EtOH$ - $NaOH$, фенилацетат- H_2O - $EtOH$ и этилацетат- H_2O - $EtOH$, снятыми в тех же условиях (рис.4). Очевидно, что в условиях регистрации спектров параллельно с реакцией фенилацетата с OH^- протекает его более быстрая перэтерификация с последующим медленным щелочным гидролизом этилацетата*, несмотря на то, что экспериментальная величина $k_{набл.}$ для распада незамещенного ацетата I в водно-этанольных смесях практически не зависит от состава среды и совпадает с $k_{набл.}$ в воде^{6,36}. Таким образом, вычисленные нами из соотношений (5) и (6) величины $k_{набл.}$ для распада эфиров I в водно-спиртовых щелочных растворах^{6,36} имеют в действительности следующее содержание

$$k_{набл.} = (1 - \alpha_c) k_{HO} + \alpha_c k_{RO} \quad (8)$$

где k_{HO} и k_{RO} - зависящие от состава среды константы скорости взаимодействия эфира с анионами HO^- и EtO^- соответственно, а $\alpha_c = [RO^-]_e / [HO^-]_{исх.}$ - степень конверсии иона HO^- в EtO^- , зависящая от состава среды и температуры, $[RO^-]_e$ и $[HO^-]_{исх.}$ - равновесная и исходная концентрации ионов EtO^- и HO^- соответственно. Величина α_c связана с положением равновесия (7):

$$\alpha_c = 1 / (1 + K_e N_{H_2O} / N_{ROH}) , \quad \text{где } N_{H_2O} \text{ и } N_{ROH} -$$

*В воде значения $k_{набл.}$ щелочного гидролиза фенилацетата и этилацетата составляют соответственно 1.4 и 0.11 л/моль сек.

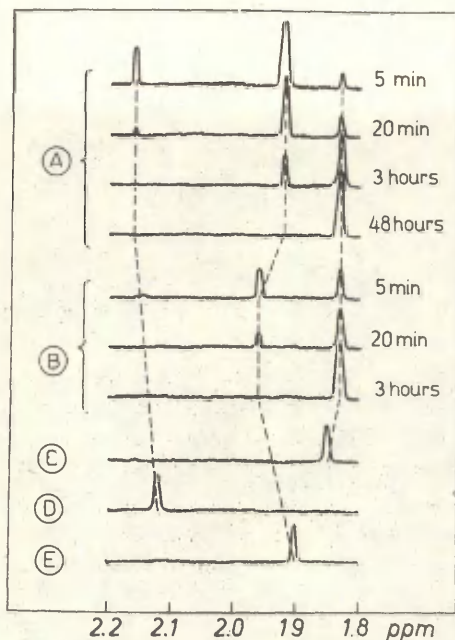


Рис. 4. Изменение во времени ПМР-спектров реакционных систем: (А) $\text{AcOPh} - 20\% \text{H}_2\text{O} - 80\% \text{EtOH} - \text{NaOH}$, (В) $\text{AcOEt} - 20\% \text{H}_2\text{O} - 80\% \text{EtOH} - \text{NaOH}$ (справа указано время, прошедшее с момента смешения компонентов) и их сопоставление со спектрами систем: (С) $\text{AcOH} - 20\% \text{H}_2\text{O} - 80\% \text{EtOH} - \text{NaOH}$, (Д) $\text{AcOPh} - 20\% \text{H}_2\text{O} - 80\% \text{EtOH}$ (нейтральная среда) (Е) $\text{AcOEt} - 20\% \text{H}_2\text{O} - 80\% \text{EtOH}$ (нейтральная среда). На рисунке приведена часть ПМР-спектра, отвечающая протонам метильной группы ацетат-иона и кислотной части эфиров. Химические сдвиги $\delta^{\text{I}}_{\text{H}}$ даны относительно ТМС.

молярные доли соответственно воды и спирта в смеси. Можно было бы поэтому предположить, что обращение зависимости $k_{\text{набл.}}$ от состава водно-спиртовой смеси⁶ при изменении заместителя X в действительности является следствием эффективного характера $k_{\text{набл.}}$. Такому предположению противоречит однако подобное же обращение в водно-диоксановых смесях, где другие пути распада эфира, кроме его реакции с ионом HO^- , невозможны, т.е. $k_{\text{набл.}} = k_{\text{OH}}$. Интересно поэтому попытаться выделить k_{HO} и k_{RO} из величины $k_{\text{набл.}}$ для водно-спиртовых смесей.

Согласно^{6,36}, в любой водно-этанольной смеси зависимость $k_{\text{набл.}}$ от заместителя X хорошо описывается константами σ° . В рамках уравнения (8) это возможно в том случае если константы k_{HO} и k_{RO} для различных эфиров в среде одного состава подчиняются соотношению

$$k_{\text{RO}} = \beta k_{\text{HO}} \quad (9)$$

где β — зависящий от среды и температуры коэффициент пропорциональности, т.е. изменения свободных энергий в реакциях эфиров I с ионами HO^- и RO^- определяются одними и теми же факторами и пропорциональны между собой. Факт существования соотношения (9) очевиден из анализа (табл.7) экспериментальных данных из компиляции²⁶ для реакций незамещенного, p-нитро- и p,o-динитрофениловых эфиров I с различными алкоксильными ионами, а также с HOO^- и MeOO^- .

Таблица 7

Коэффициенты уравнения $\lg k^{25}(\text{Nu}) = a + b \lg k^{25}(\text{HO}^-)$ для реакций различных нуклеофилов Nu с незамещенным, p-нитро- и o,p-динитрофенилацетатами (по данным²⁶, H_2O , 25°C , $m=1.0M$)

Nu	a	b	r	s_0	$s_0\%$ ^a
MeOO^-	1.776 ± 0.067	1.081 ± 0.024	0.994	0.024	1.4
HOO^-	2.799 ± 0.077	0.913 ± 0.028	0.999	0.032	2.5
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{O}^-$	1.198 ± 0.042	1.034 ± 0.015	0.999	0.017	1.0
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	0.576 ± 0.043	1.088 ± 0.015	0.999	0.018	1.0
MeO^-	1.880 ± 0.192	0.960 ± 0.069	0.997	0.079	5.0

^aХарактеристика точности описания³⁷ $s_0\% = s_0 / \Delta Y$, где ΔY — интервал изменения коррелируемой величины.

Для различных нуклеофилов Nu экспериментальный наклон логарифмической формы зависимости (9) близок к единице. Единичный наклон найден в линейной зависимости между логарифмами констант скорости различных фосфатов и фосфонатов с анионами HO^- и HOO^- в воде³⁸. Хорошая линейная зависимость с близким к единичному наклоном между логарифмами k_{HO} и k_{EtO} для ряда фосфатов, фосфонатов и фосфинатов описана в работе³⁹.

Благодаря соотношению (9) из (8) следует, что

$$k_{\text{набл.}} = A k_{\text{HO}} = B k_{\text{RO}} \quad (\text{I0})$$

где коэффициенты $A = 1 + \alpha_{\text{C}}(\beta - 1)$ и $B = A/\beta$ зависят от состава среды и температуры, но не зависят от заместителя. Из соотношения (I0) очевидно, что протекающие в идентичных условиях реакции HO^- и RO^- с эфирами I должны иметь одинаковую чувствительность к эффекту заместителя

$$\rho_{\text{HO}} = \rho_{\text{RO}} \quad (\text{II})$$

Подтверждением такого равенства является тот факт, что на проходящую через начало координат линейную зависимость между величинами ρ для щелочного гидролиза m, p -замещенных этилбензоатов и фенилацетатов I в воде и различных водно-органических смесях хорошо ложатся значения ρ для распада эфиров I в 50% и 90% водно-этанольных растворах щелочи⁴.

Попытаться разделить величины^{4,6} $k_{\text{набл.}}$ для водно-этанольных смесей на k_{RO} и k_{HO} можно следующим образом. В 50% и 80% диоксане величины ρ^{25} для гидролиза эфиров I (1.351±0.026 и 1.628±0.052 соответственно; табл.3) близки к значениям ρ^{25} для $k_{\text{набл.}}$ в 50% и 90% этаноле (1.375±0.045 и 1.733±0.063 соответственно; см.^{4,6}.) Можно предположить, что константы скорости k_{HO} для эфиров I в 50% и 90% этаноле также численно близ-

ки* к k_{HO} в 50% и 80% диоксане соответственно. Такое допущение позволяет на основе экспериментальных значений $k_{набл.}$ в 50% и 90% спирте оценить величины k_{RO} в этих средах, зная степень конверсии $\mathcal{L}_C$ HO^- в EtO^- в этих смесях в соответствии с равновесием (7). Оцененные таким образом значения k_{RO} приведены в табл. 8 и сопоставлены с оценками k_{HO} в этих средах, а также со значениями k_{HO} и k_{RO} в воде. Полученные оценки k_{RO} для переэтерификации в 50% и 90% этаноле значительно больше величин k_{HO} в тех же средах и удовлетворительно коррелируют с константами $\bar{\sigma}^o$, а значения ρ_{RO} в этих средах и в воде близки к соответствующим значениям ρ_{HO} и величинам ρ , найденным для $k_{набл.}$ в тех же средах^{4,6,36} (табл. 9). При этом для всех эфиров I величина k_{RO} резко падает при переходе из воды в 90% спирт, т.е. значение $\bar{\sigma}^o$ для переэтерификации больше $\bar{\sigma}^o$ р-нитрофениловой группы. Надежность полученных оценок k_{RO} подтверждается близостью значения k_{RO} , вычисленного нами для незамещенного эфира I в 90% спирте (1.70 ± 0.10 ; табл.8) к экспериментальной величине бимолекулярной константы скорости переэтерификации этого эфира в этанольных растворах этилатов лития, калия и цезия (1.25 ± 0.07 , 1.33 ± 0.07 , 1.37 ± 0.02 л/моль с, соответственно; см.⁴⁰) при 25°C. Соотношение (9) будет соблюдаться при любой температуре. Поэтому между активационными параметрами для взаимодействия эфиров I с анионами HO^- и RO^- должны выполняться соотношения

*Основанием для такого допущения является сопоставление данных по щелочному гидролизу этилбензоатов и этилацетата в 50% (v/v) смесях воды с этанолом и диоксаном: например, см.^{2,136,29} для этих эфиров значения k_{HO} в 50% диоксане и 50% этаноле имеют одинаковый порядок величины и отличаются в 1.5–2.5 раза в сторону более низких значений констант скорости в водном этаноле, что составляет 0.18–0.40 в логарифмических единицах.

Таблица 8

Скорости констант скорости k_{H_2O} и k_{HNO} для реакции ионов NO^+ и EtO^+ с эфирами I в воде, 50% и 90% водном этаноле при 25°C

X	$k_{набл.} \text{ (л./моль с)}$			$k_{HNO} \text{ (л./моль с)}$			$k_{RO} \text{ (л./моль с)}$		
	H_2O	50% EtOH	90% EtOH	H_2O	50% EtOH	90% EtOH	H_2O	50% EtOH	90% EtOH
p-NO ₂	0.034 ±0.16	24.28± ±0.81	54.97± ±0.98	9.93± ±0.16 ^a	12.9± ±0.1 ^b	17.5± ±0.2 ^Г	358.2± ±25.3 ^д	138.7± ±9.0 ^ж	68.4± ±1.3 ^ж
p-Br	2.69± ±0.07	2.33± ±0.07	4.70± ±0.06	2.69± ±0.07 ^a	1.9± ±0.0 ^в	1.7± ±0.0 ^Г		17.4± ±0.8 ^ж	5.8± ±0.1 ^ж
H	1.42± ±0.01	1.30± ±0.05	1.37± ±0.03	1.42± ±0.01 ^a	0.8± ±0.0 ^в	0.6± ±0.0 ^Г	45.4± ±5.0 ^е	6.3± ±0.6 ^ж	1.7± ±0.0 ^ж
p-Me	1.05± ±0.01	0.98± ±0.02	0.96± ±0.02	1.05± ±0.01 ^a	0.5± ±0.0 ^в	0.4± ±0.0 ^Г		5.6± ±0.2 ^ж	1.2± ±0.0 ^ж

^a Из работы ^{4,6}. Принято, что α_C в 50% (v/v) спирте $\approx \alpha_C$ в 53% (w/w) этаноле; $k'_e = 3.17 \cdot 10^{-20}$ и α_C в 50% (v/v) спирте $= \alpha_C$ в 87.6% (w/w) этаноле; $k'_e = 1.07 \cdot 10^{-20}$.
 В предположении равенства величин k_{H_2O} в 50% смеси вода-диоксан (табл. I) и вода-этанол. В предположении равенства величин k_{HNO} в 90% этаноле и 80% диоксане (табл. I).
 Из работы ²⁵ отмечено в предположении $\rho_{EtO} = \rho_{MeO}$ из соотношения $k_{OEt}(H)/k_{MeO}(H) = k_{H_2O}(p-NO_2)/k_{H_2O}(p-NO)$ для $X = H$ и $p-NO_2$ взят из работы ²⁶. Вычислено из соотношения $k_{набл.} = 0.91 k_{H_2O} + 0.26 k_{HNO} + 0.74 k_{H_2O}$ предположений, что $\alpha_C = 0.09$ и 0.74 для 50% и 90% этанола соответственно.

Таблица 9

Различные регрессии вида $y = a + b x$

	x	y	a	b	n	r	s ₀
1	$\lg k_{RO}^a$	$\bar{\sigma}^o$	0.88 ± 0.04	1.40 ± 0.09	4	0.996	0.07
2	$\lg k_{RO}^b$	$\bar{\sigma}^o$	0.28 ± 0.03	1.74 ± 0.06	4	0.998	0.05
3	$\lg k_{HO}^B$	$\lg k_{HO}$	3.56 ± 0.01	0.60 ± 0.00	7	0.999	0.002
4	$\lg k_{-HO}^r$	$\lg(1/k_{HO})$	-3.56 ± 0.01	0.40 ± 0.00	7	0.999	0.002
5	$\lg k_{HO}^d$	$\bar{\sigma}^c$	0.15 ± 0.01	0.95 ± 0.03	7	0.997	0.030
6	$\lg k_{-HO}^e$	$\bar{\sigma}^o$	5.87 ± 0.01	-0.64 ± 0.02	7	0.997	0.020
7	$\lg k_{HO}^e$	$\bar{\sigma}^o$	-7.03 ± 0.02	1.58 ± 0.05	8	0.997	0.05

^a50% этанол, 25° (табл.8); ^b90% этанол, 25° (табл.8). ^BСоотношение Бренстеда между $\lg k_{HO}$ и $\lg k_{HO}$ для прямой стадии реакции присоединения гидроксила к эфиру; вода, 25°C. ^rСоотношение Бренстеда между $\lg k_{-HO}$ и $\lg k_{HO}$ для обратной стадии реакции присоединения гидроксила к эфиру; вода, 25°C.

^dПриведена в целях сравнения; вода, 25°C. ^eДанные из табл. 10; вода, 25°C.

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{RO}^{\#1} &= \delta \Delta G^{\#} + \Delta G_{HO}^{\#1} \\
 \Delta H_{RO}^{\#1} &= \delta \Delta H^{\#} + \Delta H_{HO}^{\#1} \\
 \Delta S_{RO}^{\#1} &= \delta \Delta S^{\#} + \Delta S_{HO}^{\#1}
 \end{aligned}
 \quad (12)$$

где $\delta \Delta G^{\#}$, $\delta \Delta H^{\#}$ и $\delta \Delta S^{\#}$ — независимые от заместителя X инкременты, а индекс 1 относится к X. Вследствие большей реакционной способности аниона RO^- по сравнению с HO^- ($\beta \gg 1$) $\delta \Delta G^{\#} < 0$, $\delta \Delta H^{\#} < 0$, $\delta \Delta S^{\#} > 0$. Если предположить, что $\Delta H_{RO}^{\#1} \approx \Delta H_{HO}^{\#1}$, т.е. $\delta \Delta H^{\#} \approx 0$, что вполне вероятно, так как эффективные энергии активации, вычисленные из значений $k_{набл.}$ в водно-спиртовых смесях, совпадают с величинами E_a для воды и смесей воды с диоксаном, то при этом $\delta \Delta S^{\#} > 0$ и повышенную реакционную способность аниона RO^- можно объяснить его меньшей сольватированностью из-за стерических препятствий со стороны алкильного "хвоста" R развитию

прочной сольватной оболочки и вследствие этого, меньшей свободной энергией десольватации иона HO^- в процессе реакции по сравнению с ионом HO^- .

Энергетика щелочного гидролиза фенилацетатов I в воде

Реакция эфира I с ионом HO^- протекает в соответствии со схемой

$$\text{Me}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OAr} + \text{HO}^- \xrightleftharpoons[k_{-\text{HO}}]{k_{\text{HO}}} \text{Me}-\overset{\text{O}^-}{\underset{\text{OH}}{\mid}}\text{C}-\text{OAr} \xrightleftharpoons[k_{-\text{OAr}}]{k_{\text{OAr}}} \text{Me}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH} + \text{ArO}^- \quad (\text{I3})$$

где $k_{\text{набл.}} = k_{\text{HO}} k_{-\text{OAr}} / (k_{-\text{HO}} + k_{-\text{OAr}})$ и $K_{\text{HO}} = k_{\text{HO}} / k_{-\text{HO}}$ - константа равновесия. Стадии присоединения. Гутри⁴¹ показал, что взаимосвязь констант равновесия K_{OH} и скорости k_{HO} для реакций различных эфиров карбоновых кислот с ионом HO^- (вода, 25°C) хорошо описывается уравнением Маркуса⁴²

$$\lg k_{\text{HO}} = 10 - b(1 - \lg K_{\text{HO}}/4b)^2 \quad (\text{I4})$$

при $b = 6.68 \pm 0.30$ (см. ^{41a}).

Используя измеренные в работах^{6,36} значения $k_{\text{набл.}} = k_{\text{HO}}$ для щелочного гидролиза эфиров I в воде при 25°C, мы вычислили (см. табл. I0) на основе уравнения⁴¹ (I4) величины $\lg K_{\text{HO}}$ и соответствующие изменения свободных энергий ΔG_{HO} для разных эфиров I. Используя значения $\lg k_{\text{HO}}$ и $\lg K_{\text{HO}}$, вычислили (табл. I0) также логарифмы констант скорости стадии возврата интермедиата $\lg k_{-\text{HO}}$ и свободные энергии активации для прямой ΔG_{HO}^* и обратной $\Delta G_{-\text{HO}}^*$ стадий присоединения. Положение равновесия реакции присоединения иона HO^- для всех эфиров I сильно смещено в сторону реагентов: константы скорости стадий

*В работе^{41б} приведено, по мнению автора, более достоверное значение $b = 8.99 \pm 0.17$, которое приводит к несколько отличающимся значениям $\lg K_{\text{HO}}$ и всех связанных с ними величин. Вместе с тем, вычисленные с его использованием и исходя из приведенных в работе^{41б} значений $\lg k_{\text{HO}}$, величины $\lg K_{\text{HO}}$ отличаются систематически и весьма значительно от приведенных в той же работе значений $\lg K_{\text{HO}}$. Это обстоятельство заставило нас использовать в данной работе более раннее значение b ^{41a}.

Таблица 10

Логарифмы констант скорости k_{HO} , $k_{-\text{HO}}$ и равновесия K_{HO} реакции (I3) для различных ацетатов I и соответствующие изменения свободных энергий активации и реакции (вода, 25°C)^a

X	$\lg k_{\text{HO}}^b$	$\lg K_{\text{HO}}^b$	$\lg k_{-\text{HO}}^b$	$\Delta G_{\text{HO}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{HO}}^{\ddagger, \text{Д}}$	$\Delta G_{-\text{HO}}^{\ddagger, \text{Д}}$
	(ккал/моль)					
p-Me	0.0204 $\pm$ ± 0.0134	-5.94 $\pm$ ± 0.47	5.96 $\pm$ ± 0.47	8.10 $\pm$ ± 0.64	17.37 $\pm$ ± 0.01	9.27 $\pm$ ± 0.64
m-Me	0.0449 $\pm$ ± 0.0037	-5.90 $\pm$ ± 0.47	5.94 $\pm$ ± 0.47	8.05 $\pm$ ± 0.64	17.34 $\pm$ ± 0.02	9.29 $\pm$ ± 0.64
m-MeO	0.2219 $\pm$ ± 0.0222	-5.61 $\pm$ ± 0.47	5.83 $\pm$ ± 0.47	7.65 $\pm$ ± 0.64	17.10 $\pm$ ± 0.01	9.44 $\pm$ ± 0.64
p-MeO	0.0565 $\pm$ ± 0.0167	-5.88 $\pm$ ± 0.47	5.94 $\pm$ ± 0.47	8.02 $\pm$ ± 0.64	17.32 $\pm$ ± 0.01	9.30 $\pm$ ± 0.64
H	0.1526 $\pm$ ± 0.0092	-5.72 $\pm$ ± 0.47	5.86 $\pm$ ± 0.47	7.81 $\pm$ ± 0.64	17.19 $\pm$ ± 0.01	9.38 $\pm$ ± 0.64
p-Br	0.4304 $\pm$ ± 0.0137	-5.26 $\pm$ ± 0.47	5.69 $\pm$ ± 0.47	7.18 $\pm$ ± 0.64	16.81 $\pm$ ± 0.02	9.64 $\pm$ ± 0.64
p-NO ₂	0.9970 $\pm$ ± 0.0158	-4.30 $\pm$ ± 0.47	5.30 $\pm$ ± 0.48	5.87 $\pm$ ± 0.64	16.04 $\pm$ ± 0.09	10.17 $\pm$ ± 0.64
m-NO ₂	0.897 $\pm$ ± 0.063					

^aВсе стандартные отклонения для расчетных величин оценены в соответствии с законом накопления на основе стандартных отклонений для k_{HO} ^{4I} и неопределенности коэффициента b в уравнении Маркуса⁶. ^bЗначения k_{HO} (л/моль с) из работ^{6,36}. ^BВычислено из соотношения^{4I} (I4) при $b = 6.68 \pm 0.30$; размерность K_{HO} л/моль. ^ГОценено из значений $\lg k_{\text{HO}}$ и $\lg K_{\text{HO}}$; размерность $k_{-\text{HO}}$ с⁻¹. ^ДСвободные энергии реакции и активации (ккал/моль), соответствующие численным значениям K_{HO} , k_{HO} и $k_{-\text{HO}}$.

возврата на ≈ 6 порядков превышают значения k_{HO} ; а тетраэдрический продукт присоединения на 6–8 ккал/моль менее устойчив, по сравнению с реагентами, будучи на 10 ккал/моль ниже соответствующего переходного состояния. Анализ значений $\lg k_{\text{HO}}$, $\lg K_{\text{HO}}$ и $\lg k_{-\text{HO}}$ показывает, что в данной ре-

акционной серии для прямой и для обратной (табл.9, рег.3 и 4) стадий реакции присоединения хорошо соблюдается соотношение Бренстеда, что является следствием уравнения (I4). Следует, однако, иметь в виду, что величины $\lg K_{\text{HO}}$ и $\lg k_{\text{HO}}$, приведенные в табл. 10, представляют собой оценочные значения. Зависимость $\lg K_{\text{HO}}$ и $\lg k_{\text{HO}}$, как и $\lg k_{\text{HO}}$ от природы заместителя X в ароксильной группе хорошо описывается постоянными $\bar{\sigma}^\circ$ (табл.9, рег. 5-7). Представляет большой интерес построение полных профилей "свободная энергия-координата реакции" для щелочного гидролиза эфиров I с привязкой к единой для всех эфиров нулевой точке, что позволило бы выяснить вопрос о том, в какой степени факторы строения влияют на свободные энергии отдельных состояний реагирующей системы (т.е. исходного эфира, переходного состояния стадии присоединения, интермедиата, переходного состояния стадии распада интермедиата на продукты реакции и продуктов) и где это влияние проявляется в большей степени. Для ряда эфиров карбоновых кислот эта проблема была решена Гутри⁴¹. Отсутствие необходимых для такого анализа экспериментальных данных не позволяет, однако, решить эту проблему для эфиров I. Воспользовавшись некоторыми допущениями, такой профиль можно тем не менее построить для какого-либо одного эфира I. Так, например, на рис.6 представлен

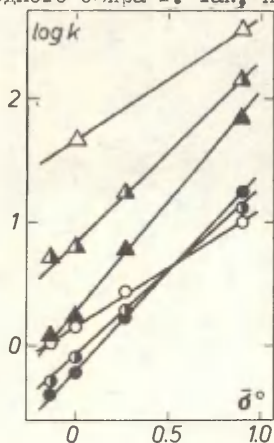
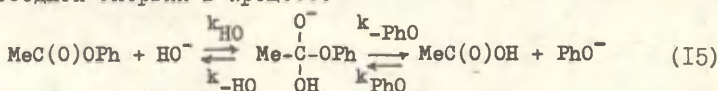


Рис.5. Сравнение корреляций $\lg k \div \bar{\sigma}^\circ$ для реакций эфиров I с ионами HO^- (○, ◐, ●) и EtO^- (Δ, ▲, ▴) в воде (○, Δ), 50% (◐, ▲) и 90% (●, ▴) этаноле (по данным табл.8).

приближенный профиль изменения вдоль координаты реакции свободной энергии в процессе



Необходимые для его построения значения k_{HO} , $k_{-\text{HO}}$, ΔG_{HO} , $\Delta G_{-\text{HO}}$ и $\Delta G_{-\text{PhO}}$ взяты из табл. I0.

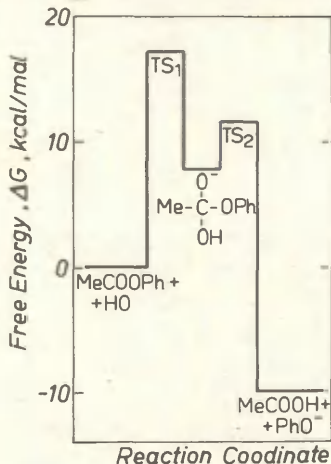


Рис. 6. Профиль "свободная энергия-координата реакции" для щелочного гидролиза фенилацетата MeCOOPh (по данным табл. I0 и II, вода, 25°C). TS_1 - переходное состояние стадии присоединения иона HO^- к эфиру; TS_2 - переходное состояние стадии "выброса" иона PhO^- из тетраэдрического интермедиата. Свободная энергия исходного состояния условно принята равной нулю.

Величина константы скорости k_{PhO} присоединения аниона PhO^- к неионизированной кислоте MeCOOH и константы равновесия такого присоединения $K_{\text{PhO}} = k_{\text{PhO}}/k_{-\text{PhO}}$ с образованием интермедиата $\text{MeC(O}^-\text{)(OH)OPh}$ при протекании реакции (I5) справа налево, необходимые для хотя бы грубой оценки значения константы скорости $k_{-\text{PhO}}$ "выброса" иона PhO^- из продукта присоединения, приняты равными соответствующим значениям k_{SET} и K_{SET} для присоединения аниона EtS^- к MeCOOH , оцененным в работе ^{41a}. Основанием для такого допущения является близость экспериментальных значений pK_a фенола и этилтиола в воде ^{41, 43}. Оценки констант скорости и равновесия и изменения свободной энергии реагирующей системы на отдельных стадиях процесса (I5) приведены в табл. II.

Таблица II

Оценки логарифмов констант скорости и равновесия, а также изменений свободной энергии на отдельных стадиях реакции (I5) между фенилацетатом и ионом HO^- , использованные для построения диаграммы на рис.6 (вода, 25°C)

величина ^а	ее численное значение	величина ^а	ее численное значение
$\Delta G_{\text{HO}^-}^\ddagger$	17.19 $\pm$ 0.1	$\Delta G_{-\text{PhO}^-}^\ddagger$	3.8
$\lg k_{\text{HO}^-}$	0.15 $\pm$ 0.01	$\lg k_{-\text{PhO}^-}$	10.0
$\Delta G_{\text{HO}^\Gamma}^\ddagger$	7.81 $\pm$ 0.64	$\Delta G_{\text{PhO}^\Gamma}^\ddagger$	17.9
$\lg k_{\text{HO}^\Gamma}$	-5.72 $\pm$ 0.47	$\lg k_{\text{PhO}^\Gamma}$	-13.1
$\Delta G_{\text{HO}^\text{e}}^\ddagger$	9.38 $\pm$ 0.64	$\Delta G_{\text{PhO}^\text{e}}^\ddagger$	21.6
$\lg k_{-\text{HO}^\text{e}}$	5.89 $\pm$ 0.47	$\lg k_{-\text{PhO}^\text{e}}$	-3.1

^а Величины k имеют размерность л/моль, размерность бимолекулярных констант л/моль·с, – псевдомомолекулярных – с⁻¹.

^б Свободная энергия активации стадии присоединения HO^- (табл. I0). ^в Константа скорости этой стадии. ^г Свободная энергия образования интермедиата (табл. I0). ^д Константа равновесия этой стадии; табл. I0. ^е Свободная энергия активации "выброса" иона HO^- из интермедиата; табл. I0. ^ж Константа скорости этой стадии; табл. I0; Соответствующий период полураспада около $2 \cdot 10^{-8}$ с.

^з Свободная энергия активации "выброса" PhO^- из интермедиата, оцененная как $\Delta G_{\text{PhO}^-}^\ddagger - \Delta G_{-\text{PhO}^-}^\ddagger$; см. ниже. ^и Константа скорости этой стадии; Соответствующий период полураспада около $7 \cdot 10^{-11}$ с. ^к Свободная энергия равновесия присоединения иона PhO^- к MeCOOH ; принята равной $\Delta G^\ddagger$ реакции иона EtS^- с MeCOOH ⁴¹. ^л Константа равновесия реакции присоединения PhO^- к MeCOOH . ^м Свободная энергия активации присоединения PhO^- к MeCOOH , принята равной $\Delta G^\ddagger$ реакции между ионом EtS^- и MeCOOH ; см. ⁴¹. ^н Константа скорости присоединения PhO^- к MeCOOH .

Экспериментальная часть

Все эфиры I синтезированы из хлористого ацетила и соответствующих фенолов в присутствии триэтиламина⁶. Их строение подтверждено ПМР спектрами. Этиловый спирт и ди-

оксан очищены и абсолютированы по известным методикам⁴⁴. Водно-органические растворы NaOH готовились в мерных колбах из водных растворов щелочи с известной концентрацией и абсолютированного диоксана с учетом явления контракции. Использована бидистиллированная вода. Протонные спектры записаны на ЯМР спектрометре Varian XL 100 с использованием ГМДС в качестве внутреннего стандарта при 25°C. УФ спектры эфиров и продуктов гидролиза сняты на спектрофотометре Specord UV_{vis}. Кинетические измерения выполнены спектрофотометрически в псевдомономолекулярных условиях (избыток NaOH) по возрастанию поглощения растворов в УФ области спектра в результате образования ароксильных ионов в процессе реакции. Методика измерений, аппаратура и методы обработки результатов измерений описаны ранее^{4,6,36,45}. Рабочие длины волн и использованные концентрации NaOH для различных эфиров приведены в табл. I2.

Таблица I2

Рабочие длины волн (нм) и средние интервалы изменения концентраций NaOH при изучении кинетики щелочного гидролиза эфиров I в водно-диоксановых смесях

X	t, °C	λ , (нм)	C _{NaOH} , (моль/л)
p-NO ₂	15	410	0.002-0.012
	25		0.002-0.012
	55		0.001-0.005
p-Br	15	247	0.0025-0.025
	25		0.003 - 0.014
	55		0.002 - 0.006
H	15	290	0.005 - 0.018
	25		0.003 - 0.014
	55		0.002 - 0.007
p-Me	15	242	0.005 - 0.018
	25		0.003 - 0.014
	55		0.002 - 0.007

Константы скорости второго порядка $k_{\text{набл.}}$ (табл. I) вычислены методом наименьших квадратов из зависимости псевдомолекулярных констант k_1 от C_{NaOH} по результатам не менее трех параллельных экспериментов при 3-4 концентрациях щелочи. Обработка результатов измерений и регрессионный анализ выполнены на ЭЦВМ "Наири-С". Программа многомерного регрессионного анализа основана на алгоритмах⁴⁶ с некоторыми модификациями¹³.

Литература

- I. Tommila E., Murto M.L., Acta Chem. Scand., 17, 1947(1963); Tommila E., Palenius I., *ibid.*, 17, 1980(1963).
2. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, т. I (2), под ред. В.А. Пальма, ВИНТИ, М., 1975
3. Амис Э., Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, "Мир", М., 1968
4. Истомин Б.И., Баженов Б.Н., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., *этот журнал*, 16, №2, 197 (1979)
5. Елисеева Г.Д., Баженов Б.Н., Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 23, 790 (1980) (1980)
6. Истомин Б.И., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., *этот журнал*, 15, 525 (1978)
7. Kirsch J.F., Jencks W.P., J. Am. Chem. Soc., 86, 837(1964).
8. а) Пюсса Т.О., Нуммерт В.М. (Маремяэ), Пальм В.А., *этот журнал*, 9, 697 (1972); б) Сухоруков Ю.И., Полонов В.М., Финкельштейн Б.Л., Истомин Б.И., ЖОрХ, 17, №6, 1149 (1981)
9. Пальм В.А., Нуммерт В.М., Пюсса Т.О., Карельсон М.М., Коппель И.А., *этот журнал*, 10, 223 (1973)
10. Tommila E., Hinshelwood C.N., J. Chem. Soc., 1801(1938).
- II. Bruice T.C., Benkovic S.J., J. Am. Chem. Soc., 85, 1(1963)

12. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Елисеева Г.Д., ЖОРХ, 16, 2268 (1980)
13. а) Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Ю.И., Донских В.И., этот журнал, 14, 492 (1977); б) Истомин Б.И., Баженов Б.Н., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., там же, 16, 187. (1979)
14. Williams A., Lucas E.C., Douglas K.T., J.Chem.Soc., Perkin II, 1972, 1493; Douglas K.T., Nakagawa Y., Kaiser E.T., J.Org.Chem., 42, 3677 (1977)
15. Маремья В.М., Пальм В.А., этот журнал, 1, №2, 85 (1964)
16. Пальм В.А., Истомин Б.И., этот журнал, 6, 427 (1969); Истомин Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Истомина С.Н., там же, 12, 289 (1975)
17. Истомин Б.И., Воронков М.Г., Яданкович Е.Л., Изв. АН СССР., сер. хим., 270 (1981)
18. Jaffe H.H., Chem Rev., 53, 191 (1953)
19. Tommila E., Murto A., Muren R., Merenheimo S., Vuorinen E., Suomen Kem., 32, B 115 (1959); Tommila E., Paasivirta J., Setälä K., ibid., 33, B 187 (1960)
20. Caldin E.F., Long G., J.Chem.Soc., 1954, 3737.
21. Murto J., Acta Chem.Scand., 18, 1029(1964); 18, 1043(1964).
22. Koskikallio J., Chap. 3 in "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", Ed.by Patai S., Intersci. Publs., N.Y., 1969.
23. Белл Р., Протон в химии, "Мир", М., 1977
24. Rochester J., J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1972, 5
25. Jencks W.P., Gilchrist M., J.Am.Chem.Soc., 84, 2910(1962)
26. Jencks W.P., Gilchrist M., J.Am.Chem.Soc., 90, 2622(1968)
27. Khan S.A., Kirby A.J., J.Chem.Soc., (B), 1970, 1172
28. Kice J.L., Mullan L.F., J.Am.Chem.Soc., 98, 4259 (1976)
29. Tommila E., Koivisto A., Lyyra J.P., Ann.Acad.Sci.Fennicae, All. Chemica, No.47 (1952); b) Tommila E., Merikallio E., Suomen Kem., 26, B79 (1953); c) Tommila E., Hietala S., Acta Chem.Scand., 8, 257 (1954); d) Tommila E., Sovolainen M.-L., Suomen Kem., 40, B212 (1967)
30. Nolan G.J., Amis E.S., J.Phys.Chem., 65, 1556 (1961)
31. Елисеева Г.Д., Истомин Б.И., Калабина А.В., ЖОРХ, 46,

- 1901 (1978); 50, 1901 (1980)
32. Истомин Б.И., Елисеева Г.Д., Калабина А.В., ЖОХ, 50, 1186 (1980)
 33. Сухорукова Н.А., Истомин Б.И., Калабина А.В., ЖОХ, 50, (1980)
 34. Маремяз В.М., Пальм В.А., этот журнал, 1, №2, 85 (1964); 2, №3(A); 192 (1965); Маремяз В.М., Асенбуш Ю.Б., 2, №1, 83 (1965)
 35. Бельский В.Е., Новикова Л.С., Кудрявцева А.А., Иванов Б.Е., Изв. АН СССР, сер. хим., 2832 (1975)
 36. Истомин Б.И., Пальм В.А., Нуммерт В.М., этот журнал, 10, 609 (1973)
 37. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Ленинград, 1977
 38. Behrman E.J., Biallas M.J., Braes H.J., Edwards J.O., Isaks M., J.Org.Chem., 35, 3069 (1970)
 39. Бельский В.Е., Дестурчанова К.А., Кудрявцева Л.А., Иванов Б.Е., Изв. АН СССР, сер. хим., 693 (1980)
 40. Barthel J., Bader G., Raach-Lenz M., Z.phys.Chem. (BRD), 103, 135 (1976)
 41. a) Guthrie J.P., J.Am.Chem.Soc., 100, 5892 (1978);
b) Can.J.Chem., 58, 1281 (1980)
 42. Markus P.A., Ann.Phys.Chem., 15, 155 (1964); Hine J., J.Am.Chem.Soc., 93, 3701 (1971)
 43. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, под ред. В.А. Пальма, т.1(I), ВИНТИ, М., 1975
 44. Гордон А., Форд Р., Спутник химика, "Мир", М., 1976; с.440, 443
 45. Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Ю.И., Истомин Б.И., этот журнал, 14, 186 (1977)
 46. Дрейпер Н., Смит Г., Прикладной регрессионный анализ, "Статистика", М., 1973

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ S_N1 С ПОМОЩЬЮ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛОВ.III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИОНИЗАЦИИ Ph_2CHCl В CH_3CN .
ОБЩНОСТЬ МЕХАНИЗМОВ ГЕТЕРОЛИЗА СВЯЗИ В БЕНЗГИДРИЛЬ-
НЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В РЕАКЦИЯХ S_N1 И S_N2 .

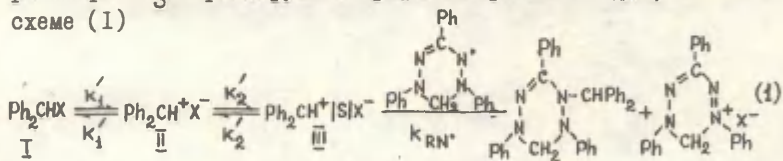
Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко

Киевский политехнический институт,
Киев, Брест-Литовский проспект, 39

Поступило 30 ноября 1980г.

Спектроскопически по падению концентрации трифенилвердазила (RN^+) и возрастанию концентрации трифенилвердазий-хлорида (RN^+Cl^-) изучена кинетика ионизации Ph_2CHCl в CH_3CN , $-d[RN^+]/2dt = d[RN^+Cl^-]/dt = k_1[Ph_2CHCl]$, $\Delta H^\ddagger = 21.5$ ккал/моль, $\Delta S_{25}^\ddagger = -24.5$ э.е. Добавки воды и Et_4NClO_4 повышают скорость реакции, а Et_4NBr — снижают. Предполагается, что на первой стадии ионизации Ph_2CHCl происходит образование контактной ионной пары, которая медленно превращается в сольватно-разделенную ионную пару, последняя быстро реагирует с RN^+ и водой. На основании сравнительного изучения скорости ионизации Ph_2CHCl (Br) и распределения продуктов реакции в водном CH_3CN показано, что кинетический и препаративный эффекты воды связаны с различными стадиями ионизационного процесса Ph_2CHX . Предложена схема механизма нуклеофильного замещения в бензгидрильных производных в апротонных органических растворителях.

В предыдущих наших работах^{1,2} показано, что Ph_2CHBr в растворе CH_3CN реагирует с трифенилвердазилом (RN^+) по схеме (I)



Контактная ионная пара II, образующаяся на первой стадии реакции, медленно превращается в сольватно-разделенную ионную пару III (лимитирующая стадия), которая затем быстро реагирует с $RN^{\bullet}$, образуя сим-тетразин $RN-CHPh_2$ и трифенилвердазилевую соль RN^+X^- . По скорости расходования $RN^{\bullet}$ (λ_{max} 720 нм, $\epsilon = 4330$) и образования RN^+X^- (λ_{max} 540 нм, $\epsilon = 12170$) следовали за скоростью образования III. При этом

$$-\frac{d[RN^{\bullet}]}{2dt} = \frac{d[RN^+X^-]}{dt} = k_1[Ph_2CHX], \quad (2)$$

где k_1 — константа скорости образования сольватно-разделенной ионной пары III.

Целью настоящей работы является изучение кинетики и механизма ионизации Ph_2CHCl в CH_3CN в присутствии трифенилвердазила в качестве внутреннего индикатора. Кинетические опыты проводили в безводном CH_3CN и в присутствии различных количеств воды и солей (Et_4NClO_4 , Et_4NBr). Изучено также распределение продуктов реакции в водном CH_3CN и поставлены отдельные опыты по метанолизу Ph_2CHCl .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. I приведены характерные кинетические опыты ионизации Ph_2CHCl в безводном CH_3CN в присутствии $RN^{\bullet}$ (ниспадающие кривые — изменение концентрации $RN^{\bullet}$, восходящие — RN^+Cl^-). Поскольку степень превращения субстрата составляет 0.1–0.02%, в каждом отдельном опыте $[Ph_2CHCl] = const.$ и скорость реакции описывается кинетическим уравнением нулевого порядка (3), а в общем — уравнением (2)

$$-\frac{d[RN^{\bullet}]}{2dt} = \frac{d[RN^+X^-]}{dt} = k_0 \quad (3)$$

Как и раньше^{1,2}, кинетические опыты проводили до появления в растворе $[RN^+X^-] \leq 2 \cdot 10^{-5} M$. В этом случае образующаяся соль практически не влияет на скорость реакции.

Условия и результаты кинетических опытов приведены в табл. I. Значения k_1 , вычисленные по расходу $RN^{\bullet}$ и образованию RN^+Cl^- , удовлетворительно совпадают (5 и 6 графы таблицы). Величины k_1 не зависят от природы заместителя в вердазиле (опыты 1–6 и 7; 10, II и I2) и его концентрации. Сле-

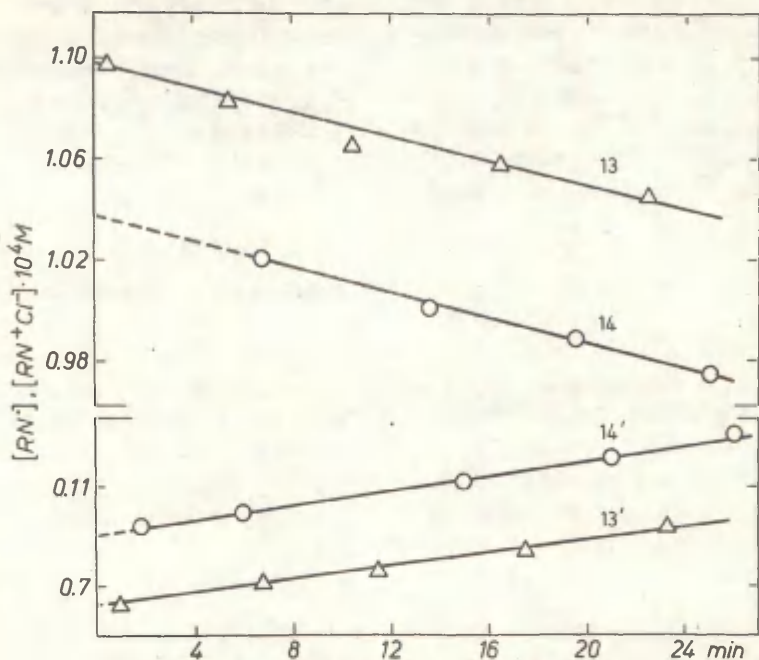


Рис.1. Кинетика ионизации Ph_2CHCl в CH_3CN в присутствии RN^+ . Нумерация опытов та же, что и в табл.1.

вательно, как и в случае Ph_2CHBr , вердазил вступает в реакцию после скоростьлимитирующей стадии. Значения $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S_{25}^\ddagger$ равны соответственно 21.51 ± 0.01 ккал/моль и -24.54 ± 0.03 э.е., $\Delta G^\ddagger = 28.83$ ккал/моль.

Раньше² было показано, что добавки LiClO_4 и Et_4NClO_4 повышают скорость ионизации Ph_2CHBr в CH_3CN (наблюдается особый солевой эффект), а добавки LiBr , Et_4NCl , Et_4NBr , Et_4NJ , Bu_4NNO_3 , RN^+Br^- , Bu_4NJ и N -бутилхинолиний иодида (QJ) снижают скорость реакции, контролируемой при помощи RN^+ (табл.2, см. также рис. 2 в работе²).

Таблица I
Кинетика ионизации Ph_2CHCl в CH_3CN в присутствии RN^+

№ оп.	$[\text{RN}^+]\cdot 10^4$ M	$[\text{Ph}_2\text{CHCl}]$ $\cdot 10^2 \text{M}$	$^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^8 \text{с}^{-1}$		
				по RN^+	по RN^+	среднее
1	1.32	20.3	35.0	1.56 ± 0.06	1.80 ± 0.01	1.69 ± 0.11
2	1.32	10.2	35.0	1.67 ± 0.03	1.84 ± 0.08	
3	0.764	13.8	35.0	1.55 ± 0.19	1.77 ± 0.14	
4	1.41	10.1	35.0	1.69 ± 0.03	1.65 ± 0.04	
5	1.50	13.7	35.0	1.48 ± 0.04	1.86 ± 0.04	
6	1.29	12.4	35.0	1.59 ± 0.02	1.88 ± 0.12	
7*	1.33	13.8	35.0	1.60 ± 0.08	—	
8	2.06	18.3	37.5	2.06 ± 0.06	2.24 ± 0.04	2.15 ± 0.09
9	1.36	7.90	40.6	3.10 ± 0.20	3.10 ± 0.06	3.10 ± 0.13
10	1.15	6.60	45.0	4.93 ± 0.01	4.97 ± 0.01	4.94 ± 0.02
11	1.15	7.20	45.0	4.92 ± 0.02	4.93 ± 0.09	
12*	1.18	6.60	45.0	4.93 ± 0.01	—	
13	1.22	2.20	50.5	9.05 ± 0.05	9.47 ± 0.01	9.21 ± 0.13
14	1.22	2.40	50.5	9.17 ± 0.01	9.16 ± 0.12	

* Опыт проводили с 1.5-дифенил-5-(*n*-метоксифенил)-вердазолом

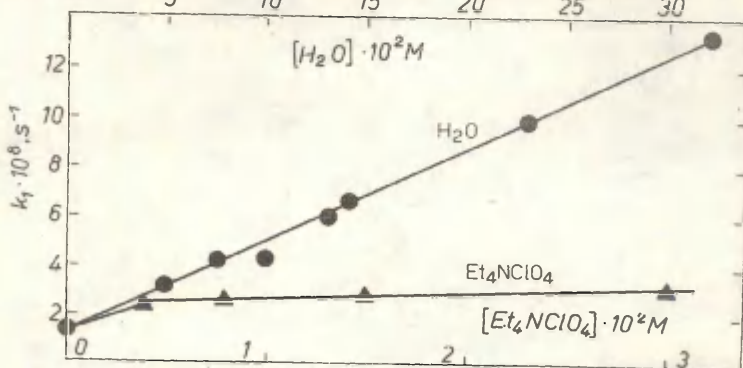


Рис. 2. Влияние добавок воды и Et_4NClO_4 на скорость ионизации Ph_2CHCl в CH_3CN , 35°C

Таблица 2
Влияние солей на скорость ионизации Ph_2CNBr
в CH_3CN в присутствии RN' , 25°C

[RN'] $\cdot 10^4 \text{M}$	[Ph_2CNBr] $\cdot 10^3 \text{M}$	Добавки MX		$10^6 \text{ к}_1 \text{ с}^{-1}$		
		Природа	[MX] $\cdot 10^4 \text{M}$	по RN'^*)	по RN'^+*)	среднее
1	2	3	4	5	6	7
1.31	6.09	LiClO_4	11.8	2.71 ± 0.02	2.71 ± 0.01	2.71 ± 0.01
1.25	5.91		22.5	2.95 ± 0.01	2.89 ± 0.06	2.92 ± 0.03
1.57	5.20		48.7	3.42 ± 0.04	3.44 ± 0.03	3.43 ± 0.01
1.71	6.71		50.0	3.41 ± 0.01	3.41 ± 0.01	3.41 ± 0.01
1.51	4.65		72.9	3.82 ± 0.04	3.69 ± 0.01	3.76 ± 0.06
1.62	5.58		108	3.73 ± 0.01	4.01 ± 0.01	3.86 ± 0.14
1.62	4.92		301	5.43 ± 0.01	5.40 ± 0.01	5.42 ± 0.01
1.62	4.09		601	7.70 ± 0.01	7.70 ± 0.01	7.70 ± 0.01
0.91	6.00	Et_4NClO_4	18.5	2.73 ± 0.13	2.73 ± 0.13	2.73 ± 0.01
1.64	6.21		30.0	2.77 ± 0.04	2.83 ± 0.03	2.80 ± 0.03
1.26	5.64		39.8	2.95 ± 0.01	2.86 ± 0.04	2.90 ± 0.04
1.13	5.28		50.2	3.17 ± 0.02	3.15 ± 0.01	3.16 ± 0.02
1.64	5.04		99.4	3.30 ± 0.01	3.30 ± 0.01	3.30 ± 0.01
1.64	4.48		296	3.78 ± 0.01	3.77 ± 0.02	3.78 ± 0.01
1.64	3.94		498	4.36 ± 0.01	4.36 ± 0.01	4.36 ± 0.01
1.56	9.27	Et_4NCl	3.11	1.62 ± 0.01	1.46 ± 0.06	1.54 ± 0.08
1.56	9.31		5.21	1.37 ± 0.03	1.37 ± 0.03	1.34 ± 0.03
1.56	9.44		7.12	0.99 ± 0.03	0.97 ± 0.03	0.98 ± 0.01
1.06	7.80	Et_4NBr	1.13	1.56 ± 0.01	1.67 ± 0.15	1.62 ± 0.05
1.06	9.29		3.26	1.06 ± 0.01	1.09 ± 0.03	1.08 ± 0.01
1.40	9.35		3.36	1.06 ± 0.01	1.06 ± 0.01	1.06 ± 0.01
1.11	9.28		3.67	0.98 ± 0.01	0.99 ± 0.01	0.99 ± 0.01
1.40	9.36		6.80	0.66 ± 0.01	0.67 ± 0.01	0.66 ± 0.01
1.20	10.5		12.5	0.46 ± 0.01	0.47 ± 0.01	0.46 ± 0.01
1.20	13.5		16.6	0.39 ± 0.02	0.40 ± 0.02	0.40 ± 0.01
1.18	23.7		24.5	0.28 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.28 ± 0.01
1.29	8.24		500	0.20 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.20 ± 0.01

продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
1.31	8.63	Et ₄ N ⁺	1.24	1.30±0.05	1.37±0.01	1.34±0.05
1.31	7.84		2.56	0.93±0.01	1.06±0.01	1.00±0.07
1.41	7.35		2.95	0.80±0.06	0.85±0.01	0.83±0.04
1.31	10.2		5.32	0.67±0.02	0.69±0.01	0.68±0.01
1.06	8.10	Ba ₄ N ⁺	1.32	1.14±0.01	1.19±0.04	1.16±0.02
1.06	8.39		3.01	0.75±0.02	0.75±0.02	0.75±0.01
1.06	8.11		5.06	0.57±0.02	0.57±0.02	0.57±0.01
1.06	7.89		10.1	0.50±0.08	0.53±0.01	0.52±0.02
1.06	6.10	Ba ₄ NNO ₃	1.27	1.03±0.02	1.23±0.01	1.13±0.10
1.00	6.59		2.99	0.71±0.01	0.78±0.07	0.75±0.04
1.14	5.94		5.00	0.61±0.01	0.61±0.01	0.61±0.01
1.43	5.71		10.6	0.50±0.01	0.46±0.01	0.48±0.02
1.16	5.77	LiBr	4.77	1.20±0.01	1.05±0.04	1.13±0.07
1.27	6.20		11.8	0.81±0.03	0.81±0.03	0.81±0.01
1.27	6.67		30.0	0.40±0.04	0.42±0.01	0.41±0.01
1.25	6.97	RN ⁺ Br ⁻	0.284	2.14±0.14	2.13±0.04	2.14±0.01
1.89	8.29		0.435	1.74±0.02	1.80±0.03	1.77±0.03
1.66	8.30		1.18	1.07±0.03	1.10±0.01	1.08±0.02
1.25	9.31		3.82	0.62±0.01	0.62±0.02	0.62±0.01
1.31	11.3		4.52	0.51±0.01	0.51±0.02	0.51±0.01
1.43	7.85	Q ⁺	1.57	0.75±0.01	0.79±0.01	0.47±0.02
1.37	8.20		5.28	0.45±0.01	0.49±0.03	0.47±0.02
1.37	9.00		10.1	0.38±0.01	0.39±0.01	0.38±0.01
1.43	7.78		15.3	0.27±0.01	0.27±0.03	0.27±0.01
1.11	9.29	LiClO ₄ ⁺ Et ₄ NBr	92.7+ 4.77	1.55±0.02	1.54±0.01	1.55±0.01
1.11	6.30	LiClO ₄ ⁺ Et ₄ NBr	1.54+ 4.79	2.00±0.01	2.05±0.02	2.03±0.02
1.71	7.97	LiClO ₄ ⁺ Et ₄ NBr	206+ 4.92	2.48±0.01	2.48±0.01	2.48±0.01

* среднее из 2-3 определений

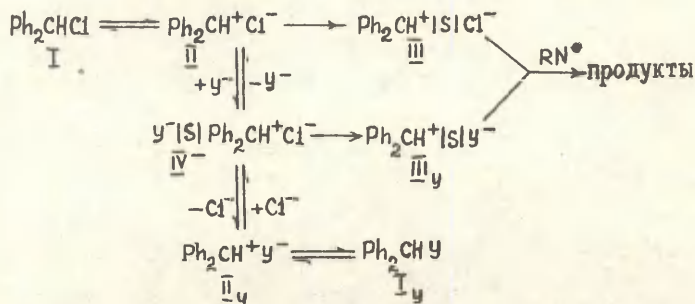
На рис.2 и в табл.3 показано влияние добавок воды, Et_4NBr и Et_4NClO_4 на скорость ионизации Ph_2CHCl . Скорость реакции линейно возрастает с увеличением концентрации воды. Добавки Et_4NBr снижают скорость ионизации Ph_2CHCl . Действие Et_4NClO_4 характерно для так называемого особого солевого эффекта – вначале скорость реакции возрастает сравнительно быстро (величина ℓ в уравнении (4) равна 130), а затем переходит в более пологую зависимость ($\ell = 11$)

$$k_1^S = k_1 (1 + \ell [\text{Et}_4\text{NClO}_4]) \quad (4)$$

Величина максимального солевого эффекта Et_4NClO_4 при нулевом значении обычного солевого эффекта равна $2.4 \cdot 10^{-8} \text{с}^{-1}$ (экстраполяция второго участка кривой на нулевое содержание соли, рис.2). Это на 41% больше величины k_1 без добавок Et_4NClO_4 .

Таким образом, при ионизации Ph_2CHCl наблюдаются те же эффекты добавок воды и солей, что и при ионизации Ph_2CHBr .

Механизм ионизации Ph_2CHCl в CH_3CN и наблюдающиеся эффекты солей можно кратко изобразить схемой (5)



Без добавок соли реакция идет по пути $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{продукты}$. В присутствии перхлората происходит образование новой сольватно-разделенной ионной пары Ш_y , которая, как и Ш , быстро реагирует с $\text{RN}^\bullet$. Реакция протекает через промежуточный ионный тройник IV^- . Скорость образования сольватно-разделенной ионной пары по пути $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{IV}^- \rightarrow \text{Ш}_y$ при 35° на 41% больше, чем по пути $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{Ш}$. Наблюдающееся снижение скорости реакции в присутствии Et_4NBr должно быть обусловлено снижением скорости образования сольватно-разделенных ионных пар. Это

Таблица 3
Влияние солей на скорость ионизации Ph_2CHCl в CH_3CN
в присутствии RN^+ , 35°C

$[\text{RN}^+]$ 10^4M	$[\text{Ph}_2\text{CHCl}]$ M	Добавки MX		$10^8 \cdot k, \text{c}^{-1}$		
		природа	$[\text{MX}] \cdot 10^3 \text{M}$	по RN^+	по RN^+	среднее
I.22	0.13	Et_4NBr	0.19	-	1.32 ± 0.05	1.32 ± 0.05
I.28	0.13		0.26	1.13 ± 0.06	1.19 ± 0.01	1.16 ± 0.04
I.10	0.11	Et_4NClO_4	3.90	2.20 ± 0.01	2.65 ± 0.02	2.43 ± 0.22
I.15	0.11		7.80	2.56 ± 0.01	2.62 ± 0.04	2.60 ± 0.03
I.22	0.080		15.00	2.86 ± 0.02	2.66 ± 0.19	2.73 ± 0.13
I.22	0.080		30.00	3.09 ± 0.01	3.12 ± 0.01	3.11 ± 0.01

происходит, видимо, потому, что образующийся анионный тройник IY^- легко превращается в контактную ионную пару Py , которая затем захлопывается в ковалентный продукт Iy . Следовательно, наблюдаемое нами снижение скорости реакции обусловлено реакцией $\text{P} \rightarrow \text{IY}^- \rightarrow \text{Py} \rightarrow \text{Iy}$, результатом которой является обмен аниона в Ph_2CHX . Скорость обмена аниона должна возрастать с увеличением концентрации соли. Это и наблюдается на опыте^{18,13}.

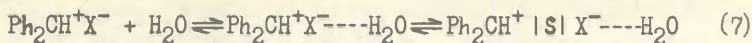
Скорость ионизации Ph_2CHCl и Ph_2CHBr в растворе CH_3CN линейно возрастает с увеличением концентрации воды. Это дает возможность записать уравнение (6)

$$k_1^{\text{H}_2\text{O}} = k_1 + k_2 [\text{H}_2\text{O}], \quad (6)$$

где k_1 - величина константы скорости первого порядка без добавок воды,

k_2 - константа скорости второго порядка, обусловленная действием воды на субстрат. Для Ph_2CHCl при 35° $k_2 = 3.7 \cdot 10^{-7} \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$, а для Ph_2CHBr при 25° $k_2 = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$ (вычислено по данным работы¹).

В предыдущем сообщении² было сделано предположение, что вода катализирует превращение контактной ионной пары в сольватно-разделенную за счет Н-комплексобразования (электрофильное содействие гетеролизу)



Это предположение согласуется с литературными данными^{3,4}.

Альтернативным объяснением влияния воды может быть реакция $\text{S}_\text{N}2$ - нуклеофильная атака воды на Ph_2CHX или его контактную ионную пару.

Выбор можно сделать при сопоставлении кинетических данных с данными по распределению продуктов реакции. Если вода действует на II в качестве нуклеофила, то и скорость реакции, и продукты реакции должны контролироваться одной и той же стадией, а если в качестве электрофила - разными. Повышение скорости реакции в присутствии воды в первом случае должно сопровождаться пропорциональным увеличением выхода Ph_2CHOH (RNH), во втором случае это соответствие не должно соблюдаться.

В табл. 4 приведены условия и результаты кинетических опытов по ионизации Ph_2CHBr и Ph_2CHCl в водном CH_3CN . В конце каждого опыта определяли концентрацию RNH в растворе. Для этого добавкой смеси формальдегида и KOH превращали находящиеся в растворе RN^+X^- и RNH в RN^* (см.⁵) и концентрацию лейковердазила (12 графа табл. 4) находили по формуле (8)

$$[\text{RNH}] = [\text{Ph}_2\text{CHOH}] = [\text{RN}^*]_\text{y} - [\text{RN}^*]_\text{x} - [\text{RN}^+\text{X}^-]_\text{x} - \frac{\Delta C}{2}, \quad (8)$$

где $[\text{RN}^*]_\text{y}$ - концентрация радикала в растворе после прибавления $\text{CH}_2\text{O} + \text{KOH}$, $[\text{RN}^*]_\text{x}$ и $[\text{RN}^+\text{X}^-]_\text{x}$ - концентрация радикала и соли перед прибавлением $\text{CH}_2\text{O} + \text{KOH}$, а ΔC - скачкообразное изменение концентрации RN^* в начале кинетического опыта, связанное, видимо, с частичным гидролизом Ph_2CHX и образованием HX до начала опыта.

Концентрацию $\text{RN}-\text{CHPh}_2$ находили по формуле (9)

$$[\text{RN}-\text{CHPh}_2] = [\text{RN}^+\text{X}^-]_\text{x} - [\text{RNH}] - \frac{\Delta C}{2}. \quad (9)$$

В 13 графе табл. 4 приведены значения мольной доли RNH , найденные экспериментально (вычислено из значений 11 и 12 граф табл. 4), а в графе 14 - вычисленные на основании наблюдающегося повышения скорости в присутствии соответствующих количеств воды

Таблица 4

Кинетика ионизации Ph_2CHBr (25°) и Ph_2CHCl (35°) во влажном CH_3CN
в присутствии RN^+ и распределение продуктов реакции

Субстрат	$[\text{RN}^+] \cdot 10^4$ М	$[\text{Ph}_2\text{CHX}]$ 10^4 М	$[\text{H}_2\text{O}]$ М	$k_1 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$		$\Delta \text{c} \cdot 10^4$ М	$[\text{RN}^+]_x$ 10^4 М	$[\text{RN}^+ \cdot \text{X}^-]$ 10^4 М	$[\text{RN}^+]_y$ 10^4 М	$[\text{RNCHPh}_2]$ 10^4 М	$[\text{RNH}]$ 10^4 М	$[\text{RNH}]$, м.д.		$k_{\text{RN}^+} / k_{\text{H}_2\text{O}}$
				по RN^+	по H_2O							эксп.	ввч.	
Ph_2CHBr	1.18	41.4	0.285	8.0	8.1	0.080	0.166	0.509	0.889	0.295	0.174	0.37	0.80	7700
				8.4	8.5	0.252	0.00	0.603	0.889	0.317	0.160	0.34		12000
Ph_2CHCl	1.41	570	0.320	0.14	0.16	0.176	0.408	0.513	1.12	0.314	0.111	0.26	0.89	11000
				0.13	0.16	0.166	0.378	0.533	1.09	0.354	0.096	0.21		15000

$$[RNH]_{\text{м.д.}} = \left(\frac{k_1}{k_1} \frac{H_2O}{k_1} - 1 \right) : \frac{k_1}{k_1} \frac{H_2O}{k_1} \quad (10)$$

(для Ph_2CHBr при 25° $k_1 = 1.67 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$)

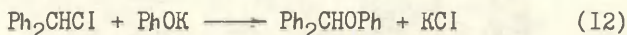
Из табл.4 видно, что вычисленные значения в 3-4 раза превышают найденные*. Следовательно, кинетический эффект воды (повышение скорости реакции) и препаративный (образование Ph_2CHON и RNH) связаны с различными стадиями ионизационного процесса Ph_2CHX . В первом случае в реакцию вовлекается контактная ионная пара (электрофильный катализ H_2O), во втором - сольватно-разделенная ионная пара (нуклеофильная атака H_2O). В первом случае вода принимает участие в скорость-лимитирующей стадии, во втором - в последующей быстрой стадии, где она конкурирует с $RN^{\cdot}$ за сольватно-разделенную ионную пару.

В последней графе табл.4 приведены отношения скоростей реакций Ш с $RN^{\cdot}$ и H_2O

$$\frac{k_{RN^{\cdot}}}{k_{H_2O}} = \frac{[H_2O]}{[RN^{\cdot}]_{\text{ср.}}} : \frac{[RNH]}{[RNCHPh_2]} \quad (11)$$

где $[RN^{\cdot}]_{\text{ср.}}$ - среднее значение концентрации радикала в опыте. Это отношение составляет ~ 4 порядка. Следовательно, $RN^{\cdot}$ является очень сильным нуклеофилом. Действительно, в случае такого сильного нуклеофила, как N_3^- , отношение $k_{N_3^-}/k_{H_2O}$ для Ph_2CHCl равно⁶ только 170.

В литературе имеются сведения по кинетике замещения хлора в Ph_2CHCl в растворе ацетонитрила^{7,8}



Скорость реакции описывается уравнением (13)

$$- \frac{d[PhOK]}{dt} = k[Ph_2CHCl] \quad (13)$$

* Сопоставление суммы $[RN^{\cdot}] + [RN-CHPh_2]$ (или $2[RN^+X^-] + [RN^{\cdot}]$) с начальной концентрацией $RN^{\cdot}$ показывает, что ошибка в определении концентрации RNH достигает 20-40%.

Величины $k^{70} = 2.6 \cdot 10^{-4}$ и $k^{25} = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (последнее значение вычислено из температурной зависимости k , $\Delta H^\ddagger = 14,5$ ккал/моль, $\Delta S_{25}^\ddagger = -32.8$ э.е., $\Delta G_{25}^\ddagger = 24.3$ ккал/моль при 70° в 400, а при 25° в 2000 раз выше значений, вычисленных из наших данных ($k_1^{70} = 6.5 \cdot 10^{-7}$ и $k_1^{25} = 4.9 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$). Приведенные в работах^{7,8} величины констант, по-видимому, сильно завышены. Об этом говорят следующие сопоставления этих величин с нашими и литературными данными.

1. Скорость реакций S_N1 (EI) в ДМФ обычно выше, чем в CH_3CN . Так, отношение $k_{\text{ДМФ}}/k_{\text{CH}_3\text{CN}}$ для p -хлорбензгидрил-хлорида⁹ равно 25 (75°), для t -BuBr - 2 (25°)^{10,11}, для t -BuCl - 1.6 (25°)^{10,12}. Для Ph_2CHCl по нашим данным оно равно 7 ($k_{\text{ДМФ}}^{25} = 3.2 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$)¹³, а по данным работы⁷ - 0.003. Еще большего повышения скорости следует ожидать при переходе от CH_3CN к ДМСО. У нас она возрастает в 240 раз, а в авторов⁷ снижается в 8 раз ($k_{\text{ДМСО}}^{25} = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$)¹³. Эти сопоставления показывают, что или в работе⁷ допущена ошибка или вычисляемая константа относится к другому процессу.

2. Величина $k_1^{70} = 7.1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ для ионизации Ph_2CHSCN (см.¹⁴) в CH_3CN в 11 раз выше константы скорости ионизации Ph_2CHCl по нашим данным и в 37 раз ниже по данным работы⁷. Группа SCN^- является лучшей уходящей группой, чем Cl^- . Поэтому при переходе от хлоридов к роданидам следует ожидать повышения скорости реакции S_N1 , а не снижения.

3. При переходе от Ph_2CHBr к Ph_2CHCl скорость мономолекулярного замещения в апротонных растворителях должна снижаться на несколько порядков³. У нас скорость снижается в 363 раза*, а у авторов⁸ - только в 5-30 раз. Такое отношение более характерно для протонодонорных растворителей¹⁹.

Скорость реакции (12), аналогично другим реакциям с заряженными нуклеофилами¹³⁻¹⁸, должна описываться уравнением (14)

$$k = \cancel{v} [\text{Ph}_2\text{CHCl}] = k_1 + k_2 [\text{PhOK}], \quad (14)$$

т.е. замещение должно протекать как по мономолекулярному,

* Для t -BuBr и t -BuCl это отношение в CH_3CN равно 543 (см.¹⁰)

так и бимолекулярному пути. Такая зависимость наблюдалась при действии на Ph_2CHX сравнительно слабых нуклеофилов (Cl^- , Br^- , SCN^-)^{16,13}. Фенолят является более сильным нуклеофилом, при использовании его второй член уравнения (14) должен вносить больший вклад в общую скорость реакции. Авторы^{7,8} не заметили этого, так как проводили кинетические опыты при эквимолекулярных концентрациях реагентов или избытке PhOK . Если предположить, что при действии PhOK на $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Cl}^-$ (предполагаемый интермедиат) быстро образуется комплекс, который практически нацело связывает PhOK уже при эквимолекулярных концентрациях реагентов, то найденная авторами⁷ константа скорости будет относиться к распаду этого комплекса на продукты реакции и не будет зависеть существенно от концентрации PhOK . Подтверждением этому предположению может служить наблюдающееся в работе⁷ снижение константы скорости в ходе опыта (в работе⁷ приводятся величины констант, полученные экстраполяцией на нулевое время), некоторое повышение константы с увеличением концентрации PhOK и бимолекулярная зависимость скорости при использовании других нуклеофилов, менее, чем PhOK , способных образовывать комплексы с $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Cl}^-$. Таким образом, наше значение константы скорости и данные авторов⁷ относятся к различным процессам. В нашем случае это скорость образования сольватно-разделенной ионной пары (S_N1), у авторов⁷ это реакция S_N2 .

Для проверки нашего метода контроля скорости мономолекулярной реакции мы поставили несколько опытов в метаноле. По данным работы¹⁹ для метанолиза Ph_2CHCl $k_1^{25} = 8.3 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$, а согласно работе²⁰ $k_1^{25} = 7.9 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$.

В нашем случае ионизация Ph_2CHCl в CH_3OH осложняется реакцией образующейся вердазилиевой соли с растворителем. Кривые 1 и 2 на рис.3 иллюстрируют изменение концентрации RN^+Br^- ($2.65 \cdot 10^{-5} \text{М}$) и RN^+ ($7.26 \cdot 10^{-5} \text{М}$) при их совместном присутствии в CH_3OH при 25° . Сопоставление этих кривых показывает, что RN^+Br^- количественно превращается в RN^+ .

Этот опыт показывает, что контроль скорости ионизации Ph_2CHCl в метаноле по RN^+ и RN^+Cl^- должен приводить к заниженным значениям скорости метанолиза. Третья кривая рис.3

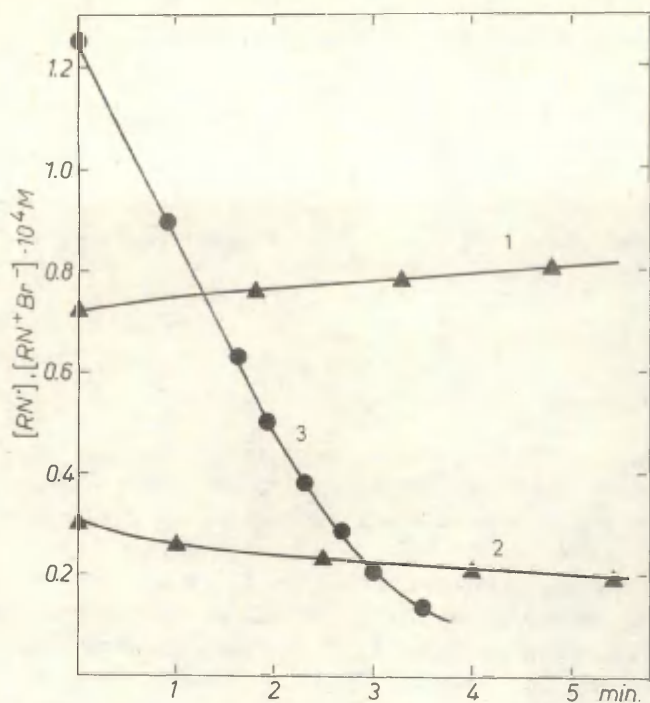
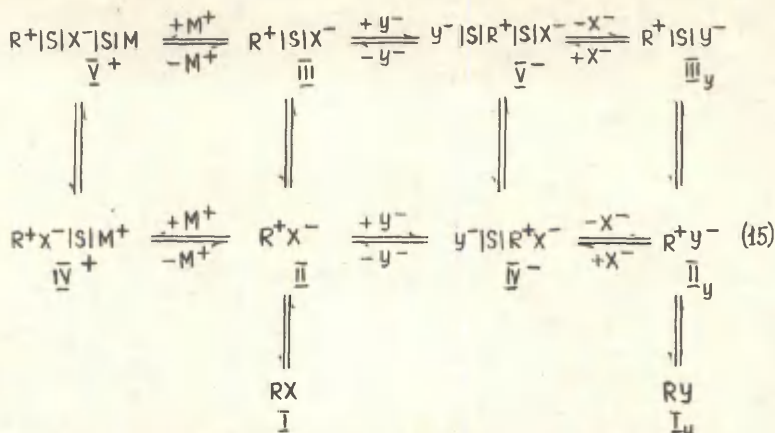


Рис.3. Кинетика метанолиза Ph_2CHCl в присутствии $RN^•$, 25° .
 1,2 - изменение концентрации $RN^•$ и RN^+Br^- при их совместном присутствии в CH_3OH , $25^\circ C$,
 3 - кинетика ионизации Ph_2CHCl в CH_3OH ,
 $[Ph_2CHCl] = 4.99 \cdot 10^{-4} M$.

иллюстрирует изменение концентрации $RN^•$ в CH_3OH в присутствии $4.99 \cdot 10^{-4} M$ Ph_2CHCl при 25° . Скорость ионизации Ph_2CHCl ($k_1^{25} = 6.3 \cdot 10^{-4} s^{-1}$) примерно на 20% ниже приведенной в работах^{19,20}, как и следовало ожидать из данных по превращению вердазилиевой соли в радикал (кривые 1,2).

Накопившийся к настоящему времени материал по нуклеофильному замещению в бензгидрильных производных в апротонных растворителях можно обобщить при помощи схемы⁽¹⁵⁾, в основу которой положена ионизационная схема Уинстейна²¹.



При отсутствии нуклеофила в системе устанавливается равновесие $I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III$. Добавки трифенилвердазила и/или воды смещают это равновесие вправо за счет быстрого взаимодействия нуклеофилов с III.

Заряженные нуклеофилы (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SCN^- и др. могут реагировать как с III, так и с II. Первая реакция должна протекать мономолекулярно (S_N1), вторая — бимолекулярно.

При действии аниона на III следует ожидать образования ионного тройника Y^- , который должен распадаться с образованием сольватно-разделенной ионной пары III_y , которая будет последовательно захлопываться в II_y и I_y . Следовательно, реакция замещения по механизму S_N1 будет идти по пути $I \rightarrow II \rightarrow III \rightarrow Y^- \rightarrow III_y \rightarrow II_y \rightarrow I_y$.

При действии аниона на II будет образовываться тройник IY^- , который будет превращаться в II_y . Это должно приводить к снижению скорости образования сольватно-разделенной ионной пары. Итак, реакция бимолекулярного замещения в Ph_2CHX будет идти по пути $I \rightarrow II \rightarrow IY^- \rightarrow II_y \rightarrow I_y$. Этот путь соответствует механизму S_N2 — ионная пара + S_N2 — интермедиат (S_N2 — ионная пара, интермедиат).

Таким образом, замещение в Ph_2CHX по мономолекулярному и бимолекулярному пути происходит в результате конкуренции за контактную ионную пару (реакции $III \leftarrow II \rightarrow IY^-$).

Эффект катиона должен приводить к снижению скорости как мономолекулярной, так и бимолекулярной реакции в результате образования катионных тройников IY^+ и Y^+ . Это влияние должно возрастать с увеличением способности катиона к комплексообразованию.

На рис.4 показано предполагаемое изменение потенциальной энергии в системе $Ph_2CHX + X^-$ в ходе мономолекулярного и бимолекулярного замещения. Пунктиром отмечен вероятный путь замещения по классическому механизму S_N2 .

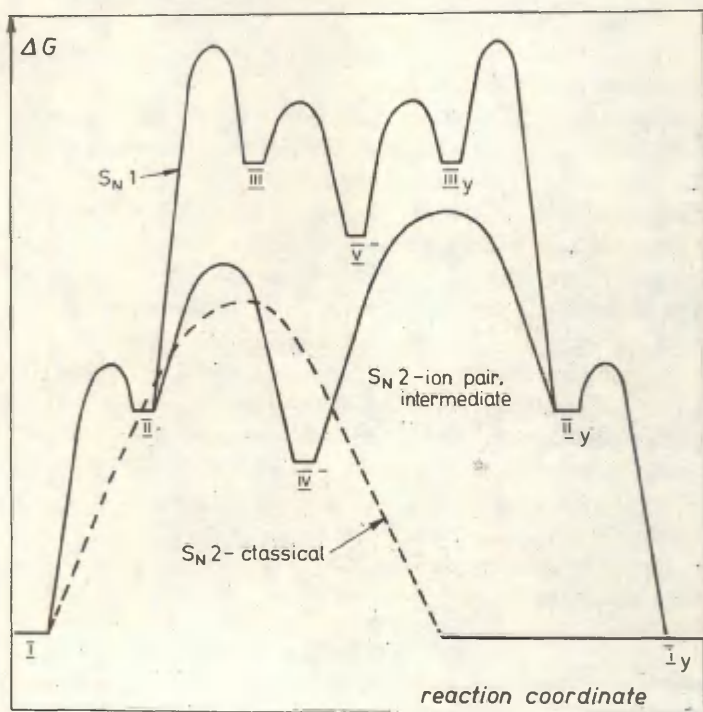


Рис.4. Переходные состояния реакций S_N1 ; S_N2 - ионная пара, интермедиат и S_N2 - классический

Замещение по механизму S_N1 протекает с образованием наиболее полярного переходного состояния (переход II в III) и требует наибольших энергетических затрат. Этот механизм связан с наибольшим количеством стадий. Замещение по этому пути протекает при действии незаряженных нуклеофилов или при низких концентрациях анионов.

Бимолекулярное замещение в Ph_2CHX происходит при действии заряженных нуклеофилов. Эта реакция имеет две общих стадии с реакцией S_N1 — образование II и Ph_2 . Бимолекулярный путь возникает в результате конкуренции нуклеофила с реакцией $II \rightarrow III$ за контактную ионную пару. Замещение по этому пути сопровождается снижением энергии переходного состояния и уменьшением количества стадий.

Замещение по классическому механизму S_N2 требует, видимо, наименьших энергетических затрат. В этом случае интермедиаты, по-видимому, не образуются.

Итак, в первом случае (S_N1) нуклеофил действует после скоростьлимитирующей стадии, во втором (S_N2 — ионная пара, интермедиат) нуклеофил образует интермедиат с промежуточной контактной ионной парой, а в третьем (S_N2 — классический) — действует на исходный субстрат. Можно сделать вывод: чем раньше нуклеофил вовлекается в процесс замещения, тем ниже энергезатраты процесса. Это положение можно проиллюстрировать сопоставлением величин свободной энергии активации для реакций мономолекулярного и бимолекулярного (S_N2 — ионная пара, интермедиат) замещения в Ph_2CHCl и бимолекулярного замещения в $PhCH_2Cl$ (S_N2 — классический)²² в растворе ДМФ. В первом случае $\Delta G_{25}^\ddagger = 27.6$, во втором 24.5, а в третьем 21.3 ккал/моль (вычислено по данным работы¹⁸).

Экспериментальная часть

Дифенилхлорметан получали и очищали как в⁴, перед каждым опытом перегоняли в вакууме, т.кип. $115^\circ/1$ тор, $n_D^{25} = 1.5937$. Трифенилвердазий бромид синтезирован и очищен по²³. Метанол очищали согласно²⁴, ацетонитрил очищали и обезвоживали (CaH_2) как в². Кинетические опыты проводили как раньше². Для превращения RN^+X^- и RNH в RN^+ в растворе CH_3CN к исследуемому раствору (4 мл) прибавляли 1–2 капли смеси (1:1) 40% формалина и 2M KOH.

Литература

1. Э.А.Пономарева, Т.Л.Переидшко, Г.Ф.Дворко, Реакц.способн. орг.соед., 16, 113 (1979).
2. Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Реакц.способн. орг.соед., 16, 298 (1979).
3. L.B.Engemyr, A.Martinsen, I.Songsstad, Acta Chem. Scand. A28, 255 (1974).
4. N.T.Farinacci, L.P.Hammett, J.Chem.Soc., 1937, 2542.
5. П.В.Тарасенко, Э.А.Пономарева, Г.Ф.Дворко, Е.П.Бабин, Реакц.способн. орг. соед., 13, 5 (1976).
6. C.G.Swain, C.B.Scott, J.Am.Chem.Soc., 75, 141 (1953).
7. K.Okamoto, Y.Matsui, K.Shingu, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1844 (1965).
8. K.Okamoto, Y.Matsui, H.Shingu, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 153 (1965).
9. A.F.Diaz, S.Winstein, J.Am.Chem.Soc., 86, 5010 (1964).
10. Э.А.Пономарева, Н.И.Кулик, Г.Ф.Дворко, Реакц.способн. орг.соед., 9, 333 (1974).
11. E.C.Ko, A.Parker, J. Am. Chem. Soc., 90, 6447 (1968).
12. S.D.Ross, M.M.Labes, J.Am.Chem.Soc., 79, 4155 (1957).
13. P.Casapieri, E.R.Swart, J. Chem. Soc., 1963, 1254.
14. A.Fava, A.Iliceto, A.Ceccon, P.Koch, J. Am. Chem. Soc., 87, 1045 (1965).
15. A.Fava, A.Iliceto, A.Ceccon, Tetrahedron Lett., 1963, 685.
16. A.Ceccon, I.Papa, A.Fava, J.Am.Chem.Soc., 88, 4643 (1966).
17. P.Casapieri, E.R.Swart, J.Chem.Soc., 1961, 4243.
18. A.Ceccon, I.Papa, J.Chem.Soc., 1969B, 703.
19. Sh. Nashida, J. Org. Chem., 32, 2692 (1967).
20. G.M.Gribble, M.S.Smith, J.Org.Chem., 36, 1724 (1971).
21. S.Winstein, G.C.Robinson, J.Am.Chem.Soc., 80, 169 (1958).
22. V.F.Raaen, T.Juhlke, F.J.Brown, C.J.Collins, J. Am. Chem. Soc., 96, 5928 (1974).
23. R.Kuhn, H.Trischmann, Monatsh. Chem., 95, 457 (1964).
24. А.Гордон, Р.Форд, Спутник химика, Мир, М., 1976.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФОТОИОНИЗАЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК КАТИОНОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ФРАГМЕН-
ТАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ
IUB ГРУППЫ

В.В.Тахистов, Н.С.Хлебникова, В.М.Орлов

Ленинградский государственный университет, Химический
факультет, г. Ленинград, 199004

Поступило 15 декабря 1980г.

Методом фотоионизации измерены потен-
циалы появления ионов $[M - CH_3]^+$, образующих-
ся при фрагментации ацетиленов $(CH_3)_2C \equiv CX$
($\Xi = C, Si, Ge, X = H, CH_3, C_6H_5, CF_3, CN; \Xi = Sn,$
 $X = H$). Подробный анализ полученных данных
позволил установить, что этилильная группа
сильнее стабилизирует катион, чем метильная,
причем различие во влиянии этих групп умень-
шается при переходе от карбокатиона к элемен-
токатионам. Обнаружена инверсия относительной
устойчивости карбениевого и силициениевого ио-
нов при переходе от $H_3\Xi$ к $(CH_3)_2\Xi C \equiv CH$. Уста-
новлен ряд влияния заместителей X у тройной
связи на стабильность изученных катионов.

Изучение большого числа реакций кремнийорганических
соединений позволило предположить промежуточное образование
в них силициениевых ионов¹. Однако, многочисленные экспери-
ментальные попытки доказать существование в растворе ионов
 R_3Si^+ оказались безуспешными даже в тех условиях, когда со-
ответствующие карбениевые ионы являются устойчивыми^{2,3}. В
то же время, в газовой фазе силициениевые ионы детектируются
а в масс-спектрах пики ионов R_3Si^+ часто имеют высокую интен-
сивность⁴. В связи с этим, большой интерес представляет
масс-спектрометрическое изучение относительной устойчивости

карбениевых и соответствующих элементоорганических ионов, а также влияние на это свойство заместителей. Однако, до настоящего времени систематически исследованы лишь энергетические характеристики катионов $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{Э}}$ ($\text{Э} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)⁵.

В настоящей работе с целью получения количественной оценки влияния природы элемента Э и заместителей на относительную устойчивость катионов $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{Э}}\text{C}\equiv\text{CX}$ методом фотоионизации измерены потенциалы появления (III) ионов $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ для ацетиленов общей формулы $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{Э}}\text{C}\equiv\text{CX}$, где $\text{Э} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$, $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CF}_3, \text{CN}$; $\text{Э} = \text{Sn}$, $\text{X} = \text{H}$ (табл. I).

Таблица I

Потенциалы появления ионов $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{Э}}\text{C}\equiv\text{CX}$ (эВ)^{*}

$\text{Э} \backslash \text{X}$	H	CH_3	C_6H_5	CN	CF_3
C	9.86	9.36	8.74	10.30	10.32
Si	10.03	9.58	8.85	10.35	10.41
Ge	9.58	9.31	8.6	10.07	10.11
Sn	9.31				

^{*}Воспроизводимость измерения III составляет 0.02-0.05 эВ, для $(\text{CH}_3)_2\text{GeC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ - 0.1 эВ

Относительные устойчивости катионов рассмотрены в рамках соответствующих изодесмических реакций^{*}. Тепловой эффект изодесмических реакций типа (I) представляет собой количественную меру относительной устойчивости катионов $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{Э}}\text{C}\equiv\text{CH}$ и $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{Э}}\text{C}=\text{CH}$.



Легко показать, что тепловой эффект такой изодесмической ре-

^{*} Изодесмическая реакция - реакция, в которой сохраняется общее число и тип формальных химических связей.

акции равен разности III соответствующих катионов. Тепловые эффекты изодесмических реакций (I), рассчитанные с использованием измеренных III приведены в табл.2. Из этих данных

Таблица 2

Тепловые эффекты изодесмических реакций (I), (2), (3)
(ккал/моль)

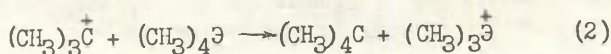
Э	№ реакции		
	I	2*	3
C	0	0	-22.4
Si	3.9	-6.2	-11.5
Ge	-6.5	-17.3	-10.8
Sn	-12.6	-25.8	-6.2

* III катионов $(CH_3)_3\overset{+}{Э}$ взяты из работы⁵

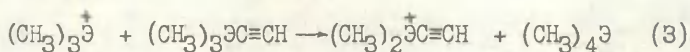
следует, что стабильность кремнийсодержащего катиона по отношению к исходной нейтральной молекуле ниже, а германий- и оловосодержащих катионов выше их углеродного аналога. Этот факт представляет особый интерес, поскольку из литературы известно, что незамещенный силильный катион стабильнее метильного на 50 ккал/моль (для изодесмической реакции

$\overset{+}{Si}H_3 + CH_4 \rightarrow \overset{+}{CH_3} + SiH_4$)⁶. Следует полагать, что наблюдаемая инверсия относительной устойчивости силициевого и карбениевого ионов при переходе от $\overset{+}{Э}H_3$ к $(CH_3)_2\overset{+}{Э}C\equiv CH$ обусловлена различным влиянием заместителей CH_3 - и $-C\equiv CH$ на стабилизацию катионных центров на атомах C и Si.

Из тепловых эффектов реакций (2) (табл. 2) следует, что введение метильных заместителей в $\overset{+}{Э}H_3$ приводит к резкому сближению относительной устойчивости карбениевого и силициевого ионов, то-есть, заместитель CH_3 более эффективно стабилизирует катионный центр на атоме C. Инверсия относительной устойчивости катионов с $Э = C$ и $Э = Si$ при замене в $(CH_3)_3\overset{+}{Э}$



заместителя CH_3 - на $-\text{C}\equiv\text{CH}$, по-видимому, связана с различным влиянием последнего на два рассматриваемых катионных центра. В то же время, сравнение тепловых эффектов реакций (1) и (2) для $\text{Э} = \text{Ge}, \text{Sn}$ показывает, что в этом случае замена заместителя CH_3 - на $-\text{C}\equiv\text{CH}$ приводит только к сближению относительной устойчивости элементарных катионов и их углеродного аналога. Из тепловых эффектов реакций (3) следует, что этилильный заместитель более эффективно, чем метильный, стабилизирует катион, однако, разница в стабилизирующей способности этих заместителей резко уменьшается при переходе от карбокатиона к элементарным катионам.



Лучшая стабилизация катиона этилильным заместителем по сравнению с метильным обусловлена, главным образом, различием в их мезомерных эффектах, так как по индуктивному эффекту группа CH_3 - должна лучше стабилизировать катион, чем группа $-\text{C}\equiv\text{CH}$. Исходя из этого, уменьшение разницы в стабилизации катионов рассматриваемыми заместителями при переходе от $\text{Э} = \text{C}$ к $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ можно объяснить именно уменьшением мезомерного влияния группы $-\text{C}\equiv\text{CH}$ на элементарные катионы, что обусловлено менее эффективным взаимодействием 2р-орбитали атома углерода ацетиленовой связи с вакантными 3р-орбиталью Si , 4р - Ge , 5р - Sn , как вследствие увеличения разницы в энергиях между ними, так и уменьшения 2р-3р (4р, 5р) перекрывания по сравнению с 2р-2р перекрыванием между ацетиленовой связью и карбокатионным центром. Кроме того, в этом же ряду имеет место уменьшение электроотрицательности (по Полингу $\text{C} - 2.5, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn} - 1.8$), что приводит в случае $\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ способности к стабилизации (+) -заряда самим центральным атомом и меньшей чувствительности к влиянию заместителей. Следовательно, делокализация заряда на кратную связь в элементарных катионах должна быть меньше, чем в карбокатионе.

Полученные экспериментальные результаты подтверждают выдвинутое ранее теоретическое предсказание Шлейера⁶ о воз-

возможности обращения относительной устойчивости силильного и метильного катионов путем соответствующего подбора заместителей вследствие меньшей чувствительности катионного центра на атоме Si к электронным эффектам заместителей.

Рассмотрение тепловых эффектов изодесмических реакций (4), полученных с использованием III соответствующих катионов, позволяют получить ряды влияния заместителей X на относительную стабильность катионов с различными Э.

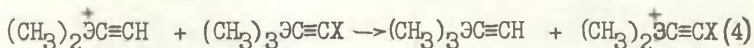
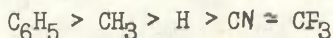


Таблица 3

Тепловые эффекты изодесмических реакций (4) (ккал/моль)

Э \ X	CH ₃	C ₆ H ₅	CN	CF ₃
C	-11.5	-25.8	10.1	10.6
Si	-10.4	-27.2	7.4	≤ 8.8
Ge	-6.2	-21.7	11.3	≤ 12.2

Данные, приведенные в табл.3 показывают, что по способности стабилизировать катион $(\text{CH}_3)_2\text{ЭC}\equiv\text{CX}$ заместители X располагаются в следующий ряд:



Данная экспериментальная последовательность находится в соответствии с последовательностью стабилизации катионов H_2CX^+ теми же заместителями, полученной с помощью неэмпирических расчетов: X, энергия стабилизации (ккал/моль) – C₆H₅, 68; CH₃, 31; H, 0; CN, 0; CF₃, -11⁷. Тенденция к уменьшению стабилизирующего влияния заместителей CH₃, C₆H₅ в ряду Э = C, Si, Ge, по-видимому, отражает уменьшение (+)-заряда на атоме, непосредственно связанном с заместителем, обусловленное отмечавшейся локализацией заряда на атоме Э в указанном ряду.

В плане исследования стабилизации этинильных катионов $(\text{CH}_3)_2\text{ЭC}\equiv\text{CX}$ заместителями X интересно сравнить влияние X на стабилизацию указанных катионов и катионов, не содержащих

тройной связи, $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{X}$. Однако, отсутствие в литературе необходимых термохимических данных для кремний- и германийсодержащих катионов позволило провести такое сравнение только для карбокатионов. Величина стабилизирующего влияния заместителей H, CH_3 , C_6H_5 для катиона $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{X}$ была рассчитана на основании изодесмической реакции (5) (использованные для расчета теплоты образования молекул (ккал/моль) приведены под соответствующими формулами в реакции (5)):

X	$(\text{CH}_3)_3\text{CX} + (\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{H} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{X} + (\text{CH}_3)_3\text{CH} \text{ (5)}$				ΔH реакц.
H		187.3**	187.3		0
CH_3	-39.8*	187.3	162.9**	-32.1*	-16.7
C_6H_5	-21.9*	187.3	163.9***	-32.1*	-33.6

* оценено по аддитивной схеме⁸

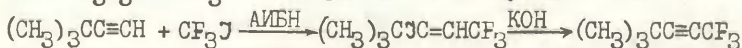
** Взято из работы⁹

*** $\Delta\text{H}_f(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_5 = \Delta\text{H}_f(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_5 + \text{III}(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_5 + \Delta\text{H}_f(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{H}$
 $= -21.9 + (9.53 \times 23.06) - 34^8 = 163.9 \text{ (ккал/моль)}$

Из полученных данных следует, что тепловые эффекты реакций (4) меньше соответствующих величин для реакций (5): X, ΔH (4), ΔH (5): H, 0, 0; CH_3 , -11.5, -16.7; C_6H_5 , -25.8, -33.6 (ккал/моль). Таким образом, заместители CH_3 и C_6H_5 стабилизируют катион $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{X}$ сильнее, чем катион $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{C}\equiv\text{CX}$. Этот факт мы объясняем тем, что в первом катионе положительный заряд более локализован, чем во втором, где возможна делокализация $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{C}\equiv\text{CH} \longleftrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{+}{\text{C}}\text{H}$ и, следовательно, согласно теории возмущений, влияние X в первом случае должно быть более сильным.

Экспериментальная часть

$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CCl}_3$ синтезировали по следующей схеме:



Для синтеза $(\text{CH}_3)_3\text{CIC}=\text{CHCF}_3$ в стальную пробирку, охлажден-

ную до -78° , в токе аргона помещали 8.2 г (0.1 моля) $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CH}$, 0.2 г азо-бис-изобутиронитрила (АИБН) и 20 г (0.2 моля) CF_3I . Пробирку герметично закрывали и нагревали при 80° в течение 20 часов. Реакционную смесь перегоняли. Т.кип. $74 - 75.5^{\circ} / 45\text{мм}$, n_D^{20} 1.4545. Выход 70%.

Для синтеза $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CCF}_3$ в перегонную колбу помещали 11 г (0.04 моля) $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CH}$ и 14 г (0.25 моля) порошкообразного КОН. Смесь медленно нагревали, продукт реакции отгоняли в охлаждаемый приемник. Т.кип. $57.5-58^{\circ}$, n_D^{20} 1.3400. Элементный анализ. Найдено (%) С 56.30, 56.13; Н 5.83, 6.15. $\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_3$. Вычислено (%) С 55.98, Н 6.04. ИК-спектр (2% в CCl_4 , 100 μ), cm^{-1} : 491 (оч.сл.), 544 (оч.сл.), 605 (оч.сл.), 700 (сл.) 926 (ср.) 1135 (оч.с.), 1208 (ср.), 1226 (ср.), 1283 (с.), 1357 (сл.), 1450 (сл.), 1469 (сл.), 2209 (сл.), 2276 (ср.), 2868 (сл.), 2895 (сл.) 2966 (ср.)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCF}_3$ синтезировали в соответствии с II, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCF}_3$ - I². Образцы $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ любезно предоставлены Е.Т.Богорадовским (Ленинградский технологический институт им.Ленсовета). Остальные соединения синтезировали по известным методикам I³.

Методика измерения III опубликована в I⁴.

Литература

1. L.H. Sommer, "Stereochemistry, Mechanism, and Silicon", N.Y., 1965
2. R.J. Corriu, M. Hennen, J. Organomet. chem., 74, 1 (1974)
3. P. Bickard, F.M. Llont, K. Mislow, J. Organomet. chem., 116, 1 (1976)
4. В.Ю. Орлов, Усп. хим., 42, 1185 1973
5. M.F. Lappert, J.B. Pedley, J. Simpson, T.R. Spalding, J. Organomet. chem., 29, 195 (1971)
6. J. Apeloig, P.V.R. Schleyer, Tetrahedron Letters, 1977 (52), 4647
7. L. Radom, D. Poppinger, R.C. Haddon in "Carbonium Ions", ed. G.A. Olah, P.V.R. Schleyer, Vol. 5, 1976

8. С.Бенсон, Термохимическая кинетика, "Мир", М., 1971
9. F.A. Houle, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 4067. (1979)
10. А.Д.Мишерев, В.В.Тахистов, Г.А.Вдовин, И.Н.Камчаткина, Депон. ВНИИТЭХИМ г.Черкассы, № 3048
11. Е.Т.Богорадовский, В.С.Завгородний, Б.В.Полозов, А.А.Петров, Авт.свид. СССР, № 499265
12. W.R. Cullen, M.C. Waldman, *J. Fluorine Chem.*, 1, 41 (1971/72)
13. В.В.Тахистов, Н.С.Хлебникова, Т.И.Темникова, ЖОХ, 47, 588 (1977)
14. А.Н.Смирнов, В.М.Орлов, С.Н.Михайлов, Я.М.Варшавский, В.Л.Флорентьев, Изв.АН СССР, сер.хим., 1977(8), 1806

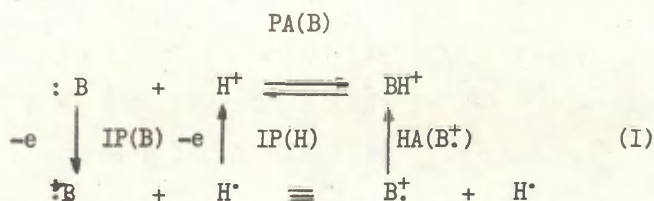
УДК 539.193; 541.115
О ВЗАИМОСВЯЗИ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ И СРОДСТВ К
ПРОТОНУ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ[✱]

И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер
Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского
госуниверситета, г. Тарту, ЭССР

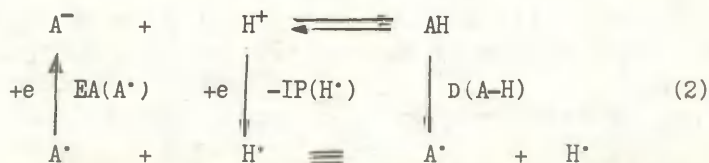
Поступило 17 декабря 1980г.

Показано существование весьма общей линейной зависимости между экспериментальными значениями сродств к протону и потенциалами ионизации для различных классов соединений. Обсуждаются причины различной чувствительности названных свойств молекул к замещению. Для кислород- и азотсодержащих соединений показано также существование линейной зависимости как сродств к протону, так и потенциалов ионизации валентных электронов от энергии электронов внутренних оболочек ($1s_0$ или $1s_N$).

На основе термодинамических циклов (1) и (2)



[✱] Предварительные сообщения опубликованы в источниках¹⁻³



следует ожидать соблюдения зависимостей (3) и (4) между сродствами оснований В и A^- к протону и потенциалом ионизации (сродством к электрону для отрицательно заряженных оснований).

$$PA(B) = -IP(B) + NA(B^+) + IP(H^\bullet), \quad (3)$$

$$PA(A^-) = -EA(A^\bullet) + D(A-H) + IP(H^\bullet), \quad (4)$$

где $PA(B)$ и $PA(A^-)$ сродства к протону оснований В и А — соответственно; $IP(B)$ — потенциал ионизации основания В; $NA(B^+)$ — энергия гомолитической диссоциации протонированной формы основания В с обратным знаком или сродство к водороду; $IP(H^\bullet) = 13,598$ эВ — потенциал ионизации атома водорода; $EA(A^\bullet)$ — сродство к электрону радикала $A^\bullet$; $D(A-H)$ — энергия диссоциации связи А-Н.

Из термодинамических величин в уравнениях (3) и (4) в настоящее время с достаточной точностью и при помощи независимых экспериментальных методов определяются $PA(B)$ и $PA(A^-)$ (спектроскопия ион-циклотронного резонанса, масс-спектрометрия высокого давления и др.), $IP(B)$ и $EA(A^\bullet)$ (фотоэлектронная спектроскопия, фотоионизация и др.), а сродство к водороду $NA(B^+)$ и энергия гомолитической диссоциации связи $D(A-H)$ являются по существу родственными параметрами и, как правило, определяются из уравнений (3) и (4), соответственно. При определенных условиях уравнения (3) и (4) могут описывать линейную зависимость между $PA(B)$ (или $PA(A^-)$) и $IP(B)$ (или $EA(A^\bullet)$). Естественно, что такая ситуация должна иметь место

в случае наличия линейности между соответствующими аргументами ($IP(V)$ от $HA(B^+)$ и $EA(A^-)$ от $P(A-H)$ на правой стороне уравнений (3) и (4). В более частном предельном случае постоянства величин $HA(B^+)$ (или $D(AH)$) указанные зависимости должны представлять собой линейности с наклоном $-I$.

Проблема взаимосвязи между сродством к протону $PA(V)$ основания B в газовой фазе и его потенциалом ионизации $IP(V)$ обсуждалась в ряде работ. В работе⁴ показано, что наблюдаемые линейные зависимости $PA(V)$ от $IP(V)$ для первичных, вторичных и третичных алкилзамещенных аминов имеют приблизительно одинаковый наклон, но отсекают различные отрезки на координатных осях. Линейная зависимость имеет место и для нитрилов⁵, если в качестве $IP(XCN)$ пользоваться значениями определенных, исходя из фотоэлектронных спектров, которые соответствуют локализованным на азоте орбиталям — так называемым неподеленным парам атома азота. Для кислород- и азотсодержащих соединений с алкильными заместителями указанная зависимость проверялась в работах^{6, 7}.

Сделаны также первые попытки анализа взаимосвязи между PA и определенными методом ЭСХА энергиями связи электронов внутренних оболочек (E)⁶⁻¹², а также между IP валентных и внутренних электронов. В основном все корреляции проведены для соединений с алкильными заместителями, в которых превалирует эффект поляризации⁹, за исключением работ^{9, 13}, в которые включено ограниченное количество соединений также с электроотрицательными заместителями (ЗЗ), для которых предполагают определяющую роль индукционного влияния. Нами предпринята попытка проверить наличие и характер взаимосвязи между $PA(V)$ и $IP(V)$ (или $EA(A^-)$) для различных классов соединений на базе включения возможно более широкого и систематического набора экспериментальных данных с учетом производных как с алкильными, так и с электроотрицательными заместителями. При этом для строгой проверки соотношений (3) и (4) следует учитывать только значения $PA(V)$ и $PA(A^-)$, полученные из эксперимента, а не термохимическим расчетом из уравнений типа (3) и (4), используя при этом соответствующие значения потенциалов ионизации $IP(V)$ или сродств к

электрону $E_A(A)$. Значения $PA(B)$, определенные разными авторами, приведены к единой шкале, причем значение сродства к протону для аммиака принято равным $207,0$ ккал/моль¹⁴. Поскольку сопоставимы только те физические величины, которые характеризуют центр протонизации, то использовались $IP(B)$, соответствующие определенному типу орбиталей. Вопрос о выборе $IP(B)$ с учетом реакционного центра обсуждается в отдельном сообщении. Используемые нами значения $PA(B)$ и $IP(B)$ сведены в табл. I.

Результаты регрессионного анализа данных в координатах уравнения (5) приведены в табл. 2 (см. также рис. I—6). Ясно, что существует вполне определенная, весьма общая ли-

$$PA(B) = a + bIP(B) \quad (5)$$

нейная зависимость между значениями $PA(B)$ и $IP(B)$ молекул в гомологическом ряду соединений. При этом оказывается, что водородный атом, непосредственно связанный реакционным центром, вызывает параллельный сдвиг прямой, изображающей зависимость (см. рис. I—5). Этот эффект вызывает также отклонение точек соответствующих гидридов (H_2O, H_2S, NH_3) и т.д.) от общей зависимости ионизационных потенциалов алкилзамещенных соединений различных классов от строения¹⁶.

Из приведенных в табл. 2 реакционных серий обращают особое внимание результаты статистической обработки для различных классов кислородсодержащих соединений (серии I—7). Видно (серия № I5), что в пределах статистических погрешностей на одну общую прямую попадают данные для кетонов, альдегидов, простых эфиров, спиртов и CO. Параллельную прямую (см. рис. 2), сдвинутую на 13 ккал вверх по оси ординат, образуют карбоновые кислоты и их амиды, т.е. соединения, содержащие в α -положении к карбонильной группе фрагмент с неподеленной парой электронов (OX или NR_1R_2).

Из уравнения (3) следует, что линейная зависимость с наклоном минус единица должна соблюдаться между величинами $PA(B)$ и $IP(B)$ лишь при условии постоянства сродства к водороду $HA(B^+)$ для данного класса соединений. Другими словами, при таком условии истинная основность основания должна опре-

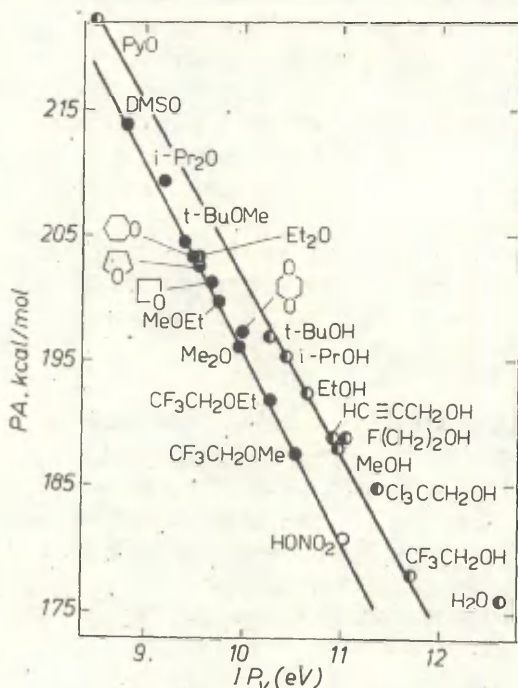


Рис. 1. Зависимость PA от IP для спиртов и простых эфиров.

деляться лишь его энергией ионизации. Из рассмотренных в настоящей работе классов соединений близким к указанному наклону обладают только сульфиды и меркаптаны. Правда, для соединений этих классов с ЭЭ значения $PA(B)$ неизвестны. Скудные данные для алкилзамещенных фосфора и для алкилпроизводных хлора, брома и йода (учитывая, что простые гидриды из-за эффекта непосредственно связанного с центром ионизации атома водорода не входят в регрессию), также не противоречат этому выводу. В общем случае, однако, такая зависимость не наблюдается. Для всех остальных исследуемых нами классов соединений наклон прямой соответствующей зависимости $PA(B)$ от $IP(B)$ молекулы в газовой фазе существенно отличается от единицы и колеблется в довольно узких пределах ($v = -0.67 \pm 0.20$) в зависимости от класса соединений.

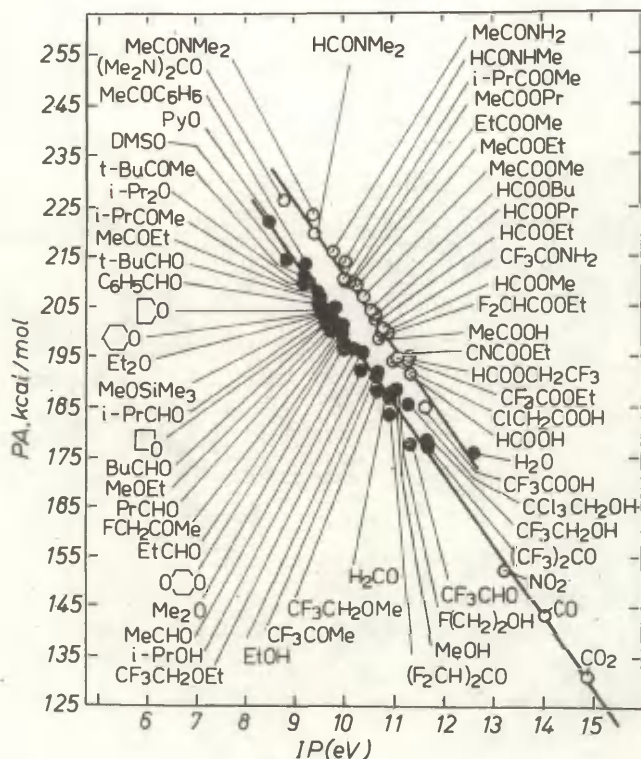


Рис. 2. Общая зависимость ПА от IP для кислородсодержащих соединений.

Так, для кислородсодержащих соединений и нитрилов $v = -0,55 \pm 0,10$, а средний наклон для аминов составляет $-0,82 \pm 0,07$. Наиболее существенное отклонение от предельного наклона $v = -1$ имеет место для одноатомных оснований (серия № I4), для которых $v = -0,42 \pm 0,03$. При этом, из общей зависимости существенно выпадает точка для атома водорода (около 60 ккал/моль). Отрезок ординаты же существенно зави-

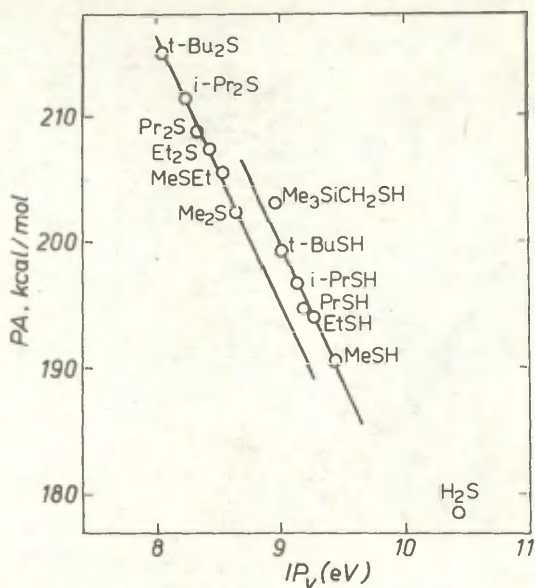


Рис. 3. Зависимость РА от IP для меркаптанов и сульфидов.

сит от класса соединений.

Сохранение линейности между $PA(B)$ и $IP(B)$ с отличным от -1 наклоном может наблюдаться при линейной зависимости между сродством к водороду $HA(B^+)$ и $IP(B)$:

$$HA(B^+) = c + aIP(B) \quad (6)$$

В таком случае коэффициенты регрессионного анализа по уравнению (5) выражаются через коэффициенты уравнения (6) следующим образом:

$$a = c + IP(H^+) \quad \text{и} \quad b = a - 1$$

В табл. I, наряду с использованными в данной работе численными значениями $PA(B)$ и $IP(B)$, приведены также значения $HA(B^+)$, вычисленные по уравнению (3). Нами установлена до-

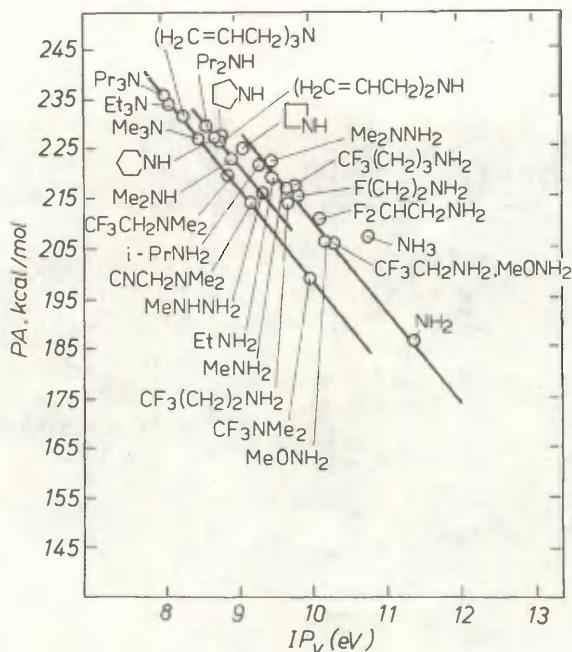
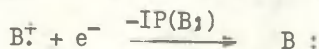


Рис. 4. Зависимость РА от IP для аминов.

волю хорошая линейная зависимость между величинами $HA(B^+)$ и $IP(B)$ в пределах гомолитического ряда. В табл. 3 помещены результаты статистической обработки данных в координатах уравнения (6). В свете соблюдения линейности (6) можно обратить внимание на определенную родственность процессов, определяющих величины $IP(B)$ и $HA(B^+)$, которых можно представить в виде взаимодействия (реакции) катион-радикала B^+ , соответственно со свободным электроном или с электроном, связанным с протоном (атом водорода).



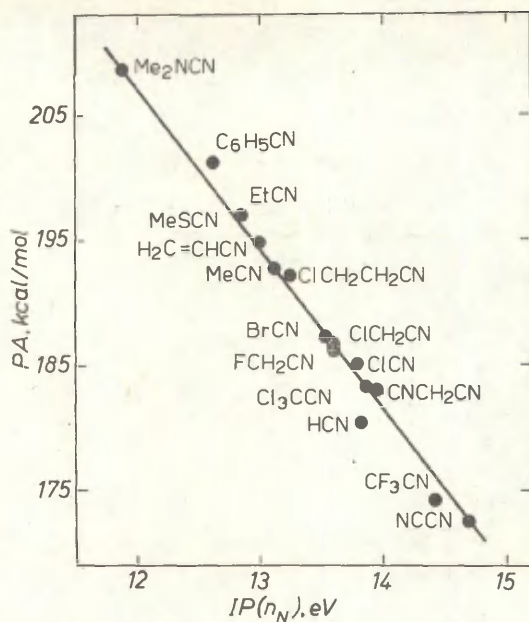


Рис. 5. Зависимость РА от ІР для нитрилов.

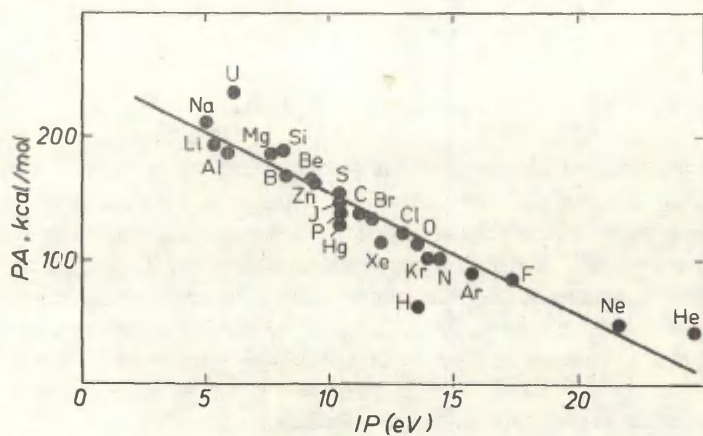


Рис. 6. Зависимость РА от ІР для атомов.

Таблица 1

Сродство к протону, потенциалы ионизации и
сродства к водороду

№ п/п	Соединения	$PA(B)^a$	$IP_a(B)^b$	$IP_v(B)^B$	$HA(B^+)^r$
1	2	3	4	5	6

Спирты

1. MeOH	186,9	10,85	10,96	126,0
2. EtOH	191,4	10,48	10,65	123,4
3. PrOH	193,5	10,32	10,49	121,7
4. BuOH	194,0	10,04	10,37	119,4
5. i-PrOH	196,4	10,16	10,42	123,1
6. t-BuOH	198,0	9,70	10,25	120,7
7. CF_3CH_2OH	176,9	11,45 ^д	11,70 ^д	133,1
8. $F(CH_2)_2OH$	186,7	-	11,05	127,9
9. CCl_3CH_2OH	183,7	10,94 ^д	11,34 ^д	131,6
10. $HC\equiv CCH_2OH$	188,5 ^ж	10,51 ^д	10,92 ^д	126,7
11. ДМСО*	213,0	-	9,00	106,9
12. Окись пиридина*	221,5	-	8,46	102,9
13. H_2O^*	175,0	12,60 ^е	12,60 ^е	152,0

Эфиры

1. Me_2O	194,8	9,94	10,04	112,7
2. Et_2O	202,1	9,50	9,61	110,1
3. Pr_2O	204,0	9,28	9,32	105,2
4. i- Pr_2O	207,7	9,20	9,20	106,2
5. t- Bu_2O	215,0 ^ж	8,81	9,16 ^е	112,6
6. MeOEt	198,7	9,74	9,44	109,4
7. t-BuOMe	204,2	9,40	9,41	107,5
8. t-BuOEt	208,0	9,25	9,39 ^е	110,8
9. $(CH_2)_2O$	185,0	10,56	10,60	115,7
10. $(CH_2)_3O$	199,0	9,63	9,63	104,4
11. $(CH_2)_4O$	201,1	9,45 ^е	9,57	108,1

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
12.	$(\text{CH}_2)_5\text{O}$	201,8	9,25 ^e	9,50	107,2
13.	1,4-диоксан	195,6	9,13 ^e	10,00	112,6
14.	1,3-диоксолан	195,7	9,52 ^e	10,10 ^e	115,0
15.	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OMe}$	185,4 [≠]	10,53 ^д	10,69 ^д	118,3
16.	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OEt}$	189,6 [≠]	10,27 ^д	10,35 ^д	114,6
17.	$(\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2)_2\text{O}$	202,1	9,26 ^e	9,6	109,8

А М И Н Ы

1.	Me_3N	226,8	7,87	8,50	109,1
2.	Et_3N	233,7	7,50	8,13	107,5
3.	Pr_3N	235,6	7,23 ^e	8,04	107,3
4.	Me_2NEt	229,2	7,79	8,47	110,8
5.	MeNEt_2	231,4	7,63	8,35	110,3
6.	CF_3NMe_2	196,7	9,7	9,99	113,4
7.	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$	217,2	8,44	8,98	110,6
8.	$\text{CNCH}_2\text{NMe}_2$	213,4	8,72	9,22	112,4
9.	$(\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2)_3\text{N}$	231,8	—	8,30	109,5
10.	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NMe}_2$	233,1	7,61	—	—
11.	Me_2NNH_2	222,2	8,05 ^e	8,88 ^e	113,3
12.	Хинуклидин	233,3	7,55	8,09 ^e	106,2

1.	Me_2NH	222,6	8,24	8,94	115,1
2.	Et_2NH	227,4	8,01	—	—
3.	Pr_2NH	229,4	7,84	8,59	113,8
4.	Bu_2NH	230,0	7,69	—	—
5.	$i\text{-Pr}_2\text{NH}$	231,3	7,73	—	—
6.	$(\text{CH}_2)_2\text{NH}$	218,2	9,31	9,8	130,5
7.	$(\text{CH}_2)_3\text{NH}$	224,8	—	8,93	117,1
8.	$(\text{CH}_2)_4\text{NH}$	226,6	8,41 ^e	8,82	116,3
9.	$(\text{CH}_2)_5\text{NH}$	227,5	—	8,70	114,5
10.	$(\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2)_2\text{NH}$	226,3	—	8,79	115,3
11.	MeNHNH_2	215,8	8,40 ^e	9,3	116,5
12.		221,4	—	8,91 ^e	113,1

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6
I. MeNH ₂		216,0	9,18	9,70	I26,0
2. EtNH ₂		218,7	8,86	9,50	I24,1
3. PrNH ₂		220,3	8,78	9,44	I24,3
4. BuNH ₂		220,7	8,71	9,40	I23,8
5. i-PrNH ₂		221,2	8,72	9,31	I22,2
6. i-BuNH ₂		221,1	8,70	-	-
7. s-BuNH ₂		222,2	8,70	-	-
8. t-BuNH ₂		223,5	8,64	9,28	I23,8
9. Цикло-C ₆ H ₁₁ NH ₂		223,2	8,4	9,20	I21,7
10. CF ₃ CH ₂ NH ₂		205,0	9,73	10,35 ^д	I30,0
11. CF ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂		213,7	9,31	9,70	I23,7
12. CF ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂		217,0	9,05	9,80 ^е	I29,3
13. F ₂ CHCH ₂ NH ₂		210,6	9,38	10,15 ^{д,е}	I31,0
14. F(CH ₂) ₂ NH ₂		214,9	9,11	9,86 ^е	I28,6
15. H ₂ C=CHCH ₂ NH ₂		218,1	8,76	9,44	I22,1
16. PhCH ₂ NH ₂		219,2	8,73	-	-
17. H ₂ NNH ₂		210,1	9,04 ^{д,е}	9,93 ^{д,е}	I25,4
18. MeONH ₂		206,1 ^ж	9,55 ^{д,е}	10,16 ^д	I36,9
19. NH ₃		207,0	-	10,72 ^е	I40,6

Нитрилы

I. MeCN	I91,7	-	I3,11	I80,4
2. EtCN	I94,9	-	I2,85	I77,6
3. (CN) ₂ CH ₂	I82,4	-	I3,91 ^д	I89,6
4. (CN) ₂	I72,3 ^ж	-	I4,68	I97,3
5. FCH ₂ CN	I86,0 ^ж	-	I3,60 ^д	I86,0
6. CF ₃ CN	I73,7 ^ж	-	I4,39 ^{д,е}	I92,0
7. ClCN	I82,1 ^ж	-	I3,80	I86,8
8. ClCH ₂ CN	I85,6	-	I3,59	I85,4
9. CCl ₃ CN	I82,2	-	I3,87 ^д	I68,4
10. ClCH ₂ CH ₂ CN	I90,8	-	I3,24	I82,5
11. BrCN	I85,9 ^ж	-	I3,54	I84,6

1	2	3	4	5	6
12. PhCN	198,8	-	12,62	176,2	
13. MeSCN	196,8 [≠]	-	12,85 ^e	179,5	
14. Me ₂ NCN	208,3 [≠]	-	11,87	168,4	
15. H ₂ C=CHCN	192,6	-	13,00	178,8	
16. HCN	179,2	-	13,82 ^e	184,3	
<u>Меркаптаны</u>					
1. MeSH	190,6	-	9,44	94,6	
2. EtSH	194,0	-	9,29	94,6	
3. PrSH	194,4	-	9,19 ^e	92,7	
4. i-PrSH	196,7	-	9,14	93,8	
5. t-BuSH	199,3	-	9,03	93,9	
6. Me ₃ SiCH ₂ SH	203,1 [≠]	-	8,97 ^{д,е}	96,3	
7. H ₂ S	178,6	-	10,43	105,5	
<u>Сульфиды</u>					
1. Me ₂ S	202,3	-	8,65	88,1	
2. Et ₂ S	207,3	-	8,44	88,3	
3. Pr ₂ S	208,7	-	8,34	87,3	
4. i-Pr ₂ S	211,6	-	8,26	88,4	
5. t-Bu ₂ S	215,1	-	8,07	87,5	
6. MeSEt	205,4	-	8,55	88,9	
<u>Альдегиды</u>					
1. MeCHO	189,7	10,21	10,20	112,0	
2. EtCHO	192,7	9,98	9,98	192,7	
3. PrCHO	194,4	9,86	9,83	108,1	
4. BuCHO	195,3	9,82	9,82	108,1	
5. i-PrCHO	195,3	9,82	9,82	108,1	
6. t-BuCHO	201,5 [≠]	9,51 ^e	9,82 ^e	114,3	
7. CF ₃ CHO	172,5 [≠]	11,35 ^д	11,66 ^д	127,8	
8. PhCHO	202,9	-	9,69 ^e	112,7	
9. H ₂ CO	179,3	10,88	10,88 ^e	116,6	

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
10. CO ^ж		140	14,018 ^e	14,018	149,7
11. CO ₂ ^ж		127	14,90 ^e	14,90	157,1

Кетоны

1. Me ₂ CO		198,6	9,70	9,70	108,6
2. Et ₂ CO		203,2	9,33	-	-
3. MeCOEt		201,7	9,52	9,52	107,6
4. i-PrCOMe		203,3	9,31	9,36	105,5
5. t-BuCOMe		204,3	9,17	9,24	103,7
6. 		202	9,26	9,28	102,3
7. 		204	9,14	9,28	104,3
8. (MeCO) ₂ CH ₂		209,3	-	8,87	100,2
9. CF ₃ COMe		186,0 ^ж	10,68 ^д	10,94 ^д	124,7
10. (CF ₃) ₂ CO		172,1 ^ж	11,67 ^д	12,09 ^д	137,3
11. FCH ₂ COMe		196,0 ^ж	10,09 ^д	10,20 ^д	117,6
12. (FCH ₂) ₂ CO		178,1 ^ж	10,96 ^д	10,96 ^{д,е}	117,2
13. (F ₂ CH) ₂ CO		178,1 ^ж	10,96 ^д	11,23 ^{д,е}	123,4

Карбоксильные кислоты

1. HCOOH		184,8	11,33	11,51	136,6
2. MeCOOH		192,7	10,67	10,87	129,7
3. EtCOOH		194,2	10,54	10,72	127,8
4. PrCOOH		195	10,44	10,64	126,7
5. CF ₃ COOH		178,0	11,48 ^д	12,00	141,1
6. ClCH ₂ COOH		188,8	10,60	10,99 ^e	128,6
7. PhCH ₂ CH(NH ₂)COOH		219,8	8,4	-	-
8. MeCH(NH ₂)COOH		217,1	8,65	-	-
9. NH ₂ CH ₂ COOH		214,5	9,00	-	-

Сложные эфиры

1. HCOOMe		192,4	10,85	11,02 ^e	132,9
2. HCOOEt		195,9	10,62	10,96	135,0
3. HCOOPr		197,0	10,62	10,95	135,9

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6
4. HCOOBu		197,2	10,54	10,88	134,5
5. MeCOOMe		200,1	10,33	10,48	135,5
6. MeCOOEt		202,8	10,10	10,39	128,9
7. MeCOOFr		203,2	9,92	—	—
8. EtCOOMe		202,3	10,15	10,30	126,2
9. PrCOOMe		205,6	9,97	10,29	129,3
10. i-PrCOOMe		203,6	9,9 ^e	10,3	127,5
11. CNCOOEt		186,6	11,37 ^д	11,89 ^{д,е}	146,2
12. CF ₃ COOEt		187,9	11,07 ^д	11,6 ^д	141,8
13. F ₂ CHCOOEt		194,6 [≠]	10,75 ^д	11,09 ^д	136,7
14. HCOOCH ₂ CF ₃		185,5	11,31 ^д	11,64 ^д	140,3
15. ClCH ₂ COOEt		199,2 [≠]	10,20	—	—
16. CCl ₃ COOEt		193,7 [≠]	10,44 ^{д,е}	—	—

АМИДЫ

1. HCONH ₂	203,4	10,13	10,32 ^e	124,0
2. HCONHMe	208,7	9,79	10,05	126,8
3. HCONMe ₂	213,7	9,14	9,77	125,3
4. MeCONH ₂	210,4	9,80	9,96	126,4
5. MeCONMe ₂	218,6	8,81	9,43	122,4
6. CF ₃ CONH ₂	195,4 [≠]	10,77 ^д	11,23 ^д	140,7
7. (Me ₂ N) ₂ CO	222,5	8,46 ^д	8,72 ^д	109,9

АТОМЫ

1. H	62	—	13,60 ^e	62
2. He	42	—	24,59	295,7
3. Li	193	—	5,39	3,6
4. Be	165	—	9,32	66,3
5. B	169	—	8,30	46,7
6. C	137	—	11,26	83,0
7. N	100	—	14,52	121,3
8. O	113	—	13,62	113,5
9. F	85	—	17,42	173,2

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6
10. Ne		48	—	21,56	231,8
11. Na		211	—	5,14	15,8
12. Mg		186	—	7,65	48,7
13. Al		187	—	5,99	11,5
14. Si		188	—	8,15	62,3
15. P		138	—	10,49	66,3
16. Cl		122	—	12,97	107,5
17. S		153	—	10,36	78,3
18. Zn		163	—	9,39	65,9
19. Br		133	—	11,84	92,4
20. Kr		101	—	14,00	110,3
21. I		145	—	10,45	72,3
22. Xe		114	—	12,13	80,1
23. Hg		128	—	10,44	55,1
24. Ar		90	—	15,76	139,9
25. U		238	—	6,19	67,0

- ж — соединение, не принадлежащее к указанному классу соединений, но входящее в регрессию.
- а — сродство к протону в ккал/моль, сведенное к единой шкале¹⁴; значения PA , обозначенные #, относятся к ссылке I4 и.
- б — адиабатический потенциал ионизации в эВ.
- в — вертикальный потенциал ионизации в эВ, соответствующий локализованной на центре протонизации орбитали.¹⁵
- г — сродство к водороду в ккал/моль, вычисленное по уравнению (3), используя вертикальные значения потенциалов ионизации.
- д — значения, измеренные авторами данной работы методом ФЭС.
- е — значения, которые не входят в корреляции в табл. 2..

Таблица 2

Результаты регрессионного анализа по уравнению (5) %, σ

№ пп	Класс соединений	IP _a					IP _v				
		a					-B				
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.	XOH, (X $\neq$ H), ДМСО, окись пиридина	317.6(1.1)	0.526(0.047)	0.973	1.6	9	334.1(3.3)	0.579(0.014)	0.997	0.9	12
2.	X ₁ OX ₂ (X $\neq$ H)	362.1(5.1)	0.728(0.023)	0.995	1.0	12	344.6(5.3)	0.648(0.023)	0.992	0.9	14
3.	XCHO	341.3(1.3)	0.645(0.006)	0.999	0.2	7	311.2(5.3)	0.515(0.022)	0.996	0.8	6
4.	X ₁ X ₂ CO (X $\neq$ H)	329.9(5.7)	0.591(0.025)	0.992	1.6	11	307.0(3.9)	0.481(0.017)	0.995	1.2	10
5.	XCOOH	330.5(6.6)	0.566(0.028)	0.991	2.1	9	328.3(3.5)	0.542(0.013)	0.999	0.4	5
6.	X ₁ COOX ₂ (X ₂ $\neq$ H)	330.7(5.4)	0.552(0.023)	0.988	1.2	16	337.5(7.9)	0.560(0.031)	0.988	1.1	10
7.	X ₁ CONX ₂ X ₃	318.7(9.5)	0.491(0.043)	0.985	1.8	7	325.5(9.9)	0.502(0.043)	0.982	1.9	7
8.	XNH ₂	342.4(8.7)	0.605(0.042)	0.967	1.3	16	382.8(8.3)	0.750(0.037)	0.988	1.0	12
9.	X ₁ X ₂ NH (X $\neq$ H)	343.0(17.9)	0.630(0.098)	0.965	1.0	5	395.9(1.4)	0.836(0.068)	0.984	0.9	7
10.	X ₁ X ₂ X ₃ N (X $\neq$ H)	361.5(4.9)	0.737(0.027)	0.997	0.6	7	398.8(4.6)	0.874(0.023)	0.998	0.9	9
11.	XON (X $\neq$ H)	-	-	-	-	-	360.3(3.2)	0.556(0.010)	0.998	0.6	13
12.	XSN	-	-	-	-	-	387.4(6.2)	0.903(0.032)	0.999	0.2	4
13.	X ₁ SX ₂ (X ₂ $\neq$ H)	-	-	-	-	-	389.6(9.8)	0.936(0.050)	0.994	0.5	6

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
14. Атомы									
15. X_1OX_2 , X_1COX_2 , CO (H_2O исключено)					252.1(7.8)	0.420(029)	0.950	15.5	24
					325.1(4.5)	0.558(0.019)	0.973	3.0	50

а — средства к пробою РА и потенциалы ионизации IP выражены в ккал/моль.

б — см. также уравнение (10) в тексте.

в — коэффициент множественной корреляции.

г — стандартное отклонение в ккал/моль.

д — число точек в выборке.

Таблица 3

Результаты регрессионного анализа по уравнению (6)^a

№ пп	Соединения	c	d	r	s
I.	XOH, ДМСО, окись пиридина	20,8(2,1)	0,42(0,01)	0,996	0,9
2.	X ₁ OX ₂ (X ₂ ≠ H)	30,0(5,2)	0,35(0,02)	0,976	0,9
3.	XCHO	15,0(7,1)	0,41(0,03)	0,982	1,4
4.	X ₁ COX ₂ (X ₂ ≠ H)	17,7(3,7)	0,41(0,02)	0,988	2,5
5.	XCOOH	11,9(9,5)	0,47(0,04)	0,988	1,0
6.	X ₁ COOX ₂ (X ₂ ≠ H)	15,5(2,8)	0,47(0,03)	0,983	1,0
7.	X ₁ COX ₂ X ₃	5,5(9,8)	0,53(0,04)	0,987	1,9
8.	XNH ₂	50,0(12,9)	0,34(0,06)	0,870	1,6
9.	X ₁ X ₂ NH(X ₂ ≠ H)	-10,2(11,9)	0,62(0,06)	0,979	1,3
10.	X ₁ X ₂ X ₃ N(X ₂ ≠ H)	84,6(4,7)	0,13(0,02)	0,889	1,0
11.	XCN	46,1(3,2)	0,44(0,01)	0,997	0,6
12.	Атомы	-45,7(10,2)	0,49(0,05)	0,941	9,5

a - HA(B⁺) и IP(B) даны в ккал/моль; r - коэффициент корреляции, a s - стандартное отклонение.



Из литературы нам не известны случаи экспериментальной проверки уравнения (4). Ввиду отсутствия достаточного количества надежных экспериментальных величин EA(A[•]) для сложных органических радикалов, сопоставление последних с PA(A[•]) осуществимо лишь на базе весьма ограниченного материала (см. табл. 4). Нельзя также забывать, что при выводе шкалы PA(A[•]) часть данных получена посредством термохимических расчетов, которые используют значения EA(A[•]), составляющие при относительном постоянстве D(A-H) в некоторых случаях весьма существенную долю из результирующей

величины $PA(A^-)$. Поэтому достаточно строгой процедуре проверки уравнения (4) соответствует сравнение полученных посредством равновесных измерений величин газофазных оснований или $PA(A^-)$ с определенным из независимых экспериментов значением $EA(A^+)$. Такое сопоставление осуществимо (см. рис. 7, 8 и табл. 4) для серии кислотной диссоциации алкилзамещенных спиртов (7), меркаптанов (8) (без H_2O и H_2S и алканов (9):

$$PA = -0,883(0,044)EA + 411,363(1,818) \quad (7)$$

$$r=0.995 \quad s=0.28 \quad n=6$$

$$PA = -0,888(0,117)EA + 397,274(5,388) \quad (8)$$

$$r=0.974 \quad s=0.43 \quad n=5$$

$$PA = -0,859(0,035)EA + 402,225(1,308) \quad (9)$$

$$r=0.998 \quad s=1.18 \quad n=4$$

Видно, что подтверждается вышенайденное правило существенного отличия величины B от -1 .

Заключивая сопоставление величин $PA(B)$ (и $PA(A^-)$) с потенциалами ионизации (средствами к электрону) для валентных оболочек, можно сослаться на результат совместной формальной статистической обработки всех приведенных в таблицах (1) и (4) значений PA , IP и EA , согласно уравнению (10) (см. рис. 9):

$$(10)$$

$$PA(B \text{ или } A^-) = -0,80(0,01) IP(B) \text{ или } EA(A) + 394.0(2.4)$$

$$r = 0,977; \quad s = 18,8 \text{ ккал/моль}; \quad n = 190$$

Уравнению (10) не удовлетворяют одноатомные основания, наклон соответствующей прямой для которых резко отличается от остальных.

Нами предпринята также проверка зависимости $PA(B)$ от энергии электронов внутренних оболочек для более обширной

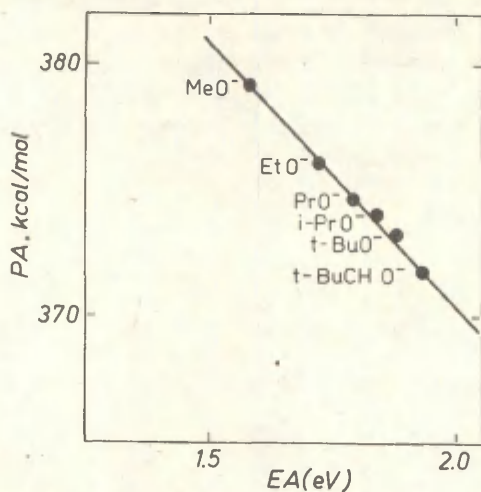


Рис. 7. Зависимость $PA(A^-)$ от $EA(A^\bullet)$ для алкилзамещенных алкоксид-ионов.

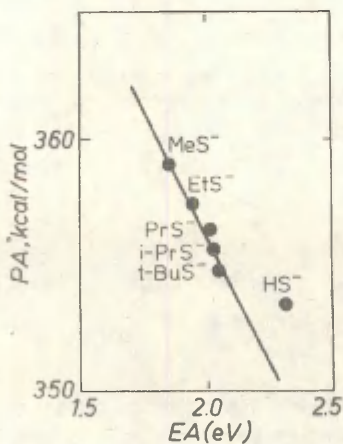


Рис. 8. Зависимость $PA(A^-)$ от $EA(A^\bullet)$ для алкилзамещенных меркаптид-ионов.

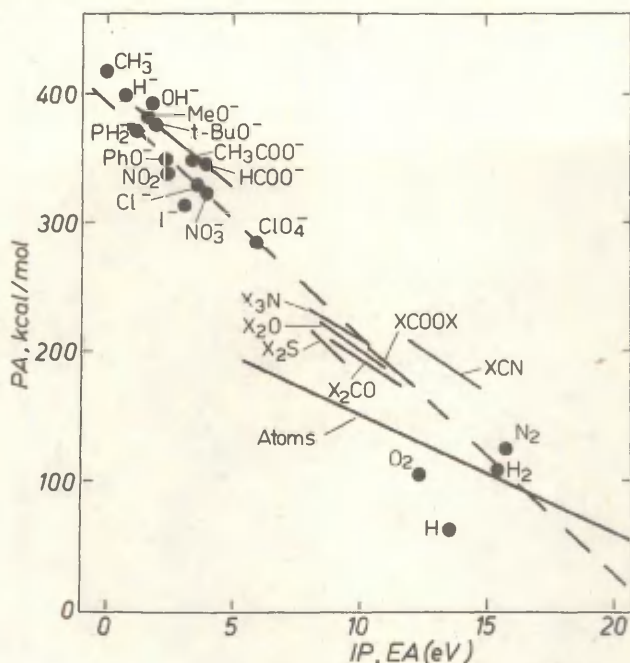


Рис. 9. Общий вид зависимостей PA от IP или EA для различных классов соединений и зарядности согласно уравнениям типа (3) и (4). Пунктирная линия соответствует уравнению (10) (см. текст).

выборки кислород- и азотсодержащих соединений. Статистическая обработка экспериментальных данных из табл. 1 и 5 по методу наименьших квадратов приводит для 50 кислородсодержащих соединений к уравнению

$$PA(B) = -0.607(0.013)E_B(1sO) + 7741.8(164.0) \quad (11)$$

$$r = 0.989; \quad s = 1,9 \text{ ккал/моль};$$

а для 24 азотсодержащих соединений к уравнению

Таблица 4

Сродство к протону РА заряженных оснований (ккал/моль)
и сродство к электрону ЕА соответствующих радикалов
(эВ)^а

№ III	Анион	РА(А ⁻)	ЕА(А [•])	№ III	Анион	РА(А ⁻)	ЕА(А [•])
I	2	3	4	I	2	3	4
1.	O ⁻	382,1	1.478	28.	PrCOCH ₂ Et ⁻	366,4	1.72
2.	HO ⁻	390,8	1.83	29.	HCOCH ₂ tBu ⁻	364,4	1.82
3.	MeO ⁻	379,1	1.57 ^ж	30.	FCOCH ₂	359,6	2.22
4.	EtO ⁻	376,1	1.72 ^ж	31.	MeCOOCH ₂	371,0	1.80
5.	BuO ⁻	368,8	1.90	32.	NH ₂ ⁻	403,6	0.745
6.	i-PrO ⁻	374,1	1.84 ^ж	33.	MeNH ⁻	403,2	0.57
7.	PrO ⁻	374,7	1.79 ^ж	34.	EtNH ⁻	399,3	0.74
8.	t-BuO ⁻	373,7	1.95 ^ж	35.	Me ₂ N ⁻	396,4	0.62
9.	t-BuCH ₂ O ⁻	371,8	1.96 ^ж	36.	PhNH ⁻	367,1	1.55
10.	HOO ⁻	367,9	3.0	37.	NCCH ₂	372,2	1.51 ^ж
11.	PhO ⁻	349,8	2.36	38.	CN ⁻	353,1	3.82
12.	ClO ⁻	339,0	2.9	39.	CF ₃ ⁻	375,6	1.82
13.	NO ₃ ⁻	324,6	3.9	40.	CCl ₃ ⁻	362,6	2.1
14.	NO ₂ ⁻	338	2.36	41.	C ₆ H ₅ ⁻	398,7	1.13
15.	ClO ₄ ⁻	285	5.82	42.	CH ₃ ⁻	416,6	0.08
16.	MeCOO ⁻	348,5	3.36	43.	HC≡C ⁻	375,4	2.34
17.	HCOO ⁻	345,2	3.9	44.	HS ⁻	353,4	2.32
18.	HCOCH ₂ ⁻	366,4	1.81	45.	MeS ⁻	359,0	1.86 ^ж
19.	MeCOCH ₂ ⁻	368,8	1.76 ^ж	46.	EtS ⁻	357,4	1.99
20.	PhCOCH ₂ ⁻	363,2	2.06	47.	PrS ⁻	356,4	1.96 ^ж
21.	CP ₃ COCH ₂ ⁻	350,3	2.58 ^ж	48.	BuS ⁻	352,6	1.99
22.	tBuCOCH ₂ ⁻	368,4	1.84	49.	iPrS ⁻	355,6	1.98 ^ж
23.	HCOCHMe ⁻	365,9	1.69	50.	t-BuS ⁻	354,7	2.03
24.	MeCOCHMe ⁻	368,2	1.67	51.	PhS ⁻	338,0	2.47
25.	EtCOCHMe ⁻	368,2	1.68	52.	SiH ₃ ⁻	371,5	1.7
26.	HCOCH ₂ Et ⁻	367,4	1.67	53.	PH ₂ ⁻	370,4	1.25
27.	i-PrCOCH ₂ ⁻	367,4	1.48	54.	SeH ⁻	339,5	2.21

Продолжение таблицы 4

I	2	3	4	I	2	3	4
55. AsH_2^-		359.7	1.27	59. Br^-		323.6	3.362
56. H^-		400.55	0.756	60. I^-		314.3	3.059
57. F^-		371.5	3.398	61. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$		390.8	0,55
58. Cl^-		333.6	3.613				

а — см. список литературы¹⁸

ж — значения E_A , использованные для вывода уравнений (7), (8) и (9), соответственно.

Таблица 5

Энергии связи 1-го электрона кислорода (в электрон-вольтах)^{а,б}, приведенные к единой шкале

№ пп	Соединение	$E_B(1sO)$	№ пп	Соединение	$E_B(1sO)$
I	2	3	I	2	3
I. H_2O		539.35	17. 		538.30
2. MeOH		538.86	18. H_2CO		539.44
3. EtOH		538.55	19. MeCHO		538.62
4. PrOH		538.55	20. EtCHO		538.48
5. BuOH		538.65	21. PrCHO		538.50
6. $i\text{-PrOH}$		538.40	22. BuCHO		538.30
7. $t\text{-BuOH}$		538.35	23. PhCHO		537.75
8. H_2O_2		540.55	24. Me_2CO		537.96
9. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$		539.60	25. $(\text{CF}_3)_2\text{CO}^*$		540.52
10. $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$		540.90	26. MeCOEt		537.60
II. Me_2O		538.34	27. MeCOPr		537.70
12. Et_2O		537.84	28. $(\text{MeCO})_2\text{CH}_2$		537.33
13. Pr_2O		538.0	29. HCOOH		539.00
14. $t\text{-BuOMe}$		537.80	30. MeCOOH		538.29
15. 		538.50	31. EtCOOH		538.26
16. 		538.15	32. PrCOOH		538.10

Продолжение таблицы 5

I	2	3
33. ClCH_2COOH		538.68
34. FCH_2COOH		538.76
35. CF_3COOH		539.56
36. HCOOMe		538.45
37. HCOOEt		538.26
38. HCOOPr		538.30
39. MeCOOMe		537.92
40. MeCOOEt		537.78
41. MeCOOPr		537.78
42. PrCOOMe		537.85
43. EtCOOMe		537.50
44. HCOOBu		538.20
45. MeOCOOMe		538.06
46. CF_3COOMe		539.03
47. CF_3COOEt		538.83
48. F_2CHCOOH		539.25
49. FCH_2COOEt		538.17
50. $\text{F}_2\text{CHCOOEt}$		538.57
51. $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$		538.10
52. HCONH_2		537.60
53. HCONMe_2		536.81
54. MeNO_2		539.15
55. PhNO_2		538.40

I	2	3
56. CO		542.30
57. NO_2		541.28
58. NO^*		543.30
59. O_2^*		543.10
60. CO_2		541.28
61. $(\text{CF}_3)_2\text{O}$		541.78
62. $(\text{CF}_3)_2\text{O}_2$		541.93
63. $(\text{CF}_3)_2\text{O}_3$		541.52
(боковые кислороды)		
		542.67
(центр.)		
64. $(\text{CF}_3)_2\text{MeCOH}$		540.1
65. $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{COH}$		538.5
66. $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$		537.85
67. O_3		546.2
(центр.)		
		541.5
(боковые кислороды)		
68. $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$		538.46
69. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$		537.10
70. $(\text{GeH}_3)_2\text{O}$		537.2
71. PhOH		538.9

Энергии связи 1s электронов азота (в электрон-вольтах), приведенные к единой шкале

№ п/п	Соединения	$E_B(1sN)$
I	2	3
1.	NH_3	405.6
2.	MeNH_2	405.14

№ п/п	Соединения	$E_B(1sN)$
I	2	3
3.	EtNH_2	404.93
4.	PrNH_2	404.98

Продолжение таблицы 5

I	2	3	I	2	3
5. BuNH ₂		404.96	17. PhMeNH		405.01
6. s-BuNH ₂		404.82	18.  NH		404.60
7. i-PrNH ₂		404.90	19.  NH		404.58
8. BuNH ₂		404.77	20. Me ₃ N		404.79
9. cyHexNH ₂		404.72	21. Et ₃ N		404.36
10. CF ₃ CH ₂ NH ₂		405.90	22. Pr ₃ N		404.30
11. PhNH ₂		405.90	23. C ₅ H ₅ N		404.82
12. Me ₂ NH		404.90	24. HCN		406.8
13. Et ₂ NH		404.58	25. MeCN		406.10
14. Pr ₂ NH		404.55	26. N ₂ O*		408.50
15. Bu ₂ NH		404.51	27. N ₂		409.90
16. i-Pr ₂ NH		404.39	28. PhNMe ₂		405.06

ж — точки, не удовлетворяющие уравнениям (II) и (I2) в тексте

а — см. список литературы¹⁷

б — В целях ясности, в некоторых случаях атом, к которому данное значение относится, подчеркнут.

$$PA(B) = -0.872(0.011)E_B(1sN) + 2089.9(105.6) \quad (12)$$

$$r = 0.998; \quad s = 1,4 \text{ ккал/моль}$$

Соответствующие прямые представлены на рис. I0 и II. Сведенные к единой шкале литературные значения E_B приведены в табл. 5.

Аналогичным образом проверялась и взаимосвязь между потенциалами ионизации валентных $IP(B)$ и внутренних оболочек $E_B(1sO)$ для кислородсодержащих соединений. Анализ результатов статистической обработки выявляет ряд интересных и довольно общих закономерностей. Из рис. I2 (прямая A) видно, что согласно статистическим характеристикам корреляции 38 точек для соединений различных классов (кетоны, альдегиды, простые эфиры, спирты, ДМСО, NO_2 , CO , O_2 , но не вода попадают на общую прямую согласно уравнению

$$IP(B) = 0.968(0.036)E_B(1sO) - 511.11(14.90) \quad (13)$$

$$r = 0.997; \quad s = 0,22 \text{ эВ}$$

Метод ЭСХА позволяет определить E_B электронов остова любого атома в молекуле.

Если за центр ионизации принимать кислород группы ОХ или ОН, то на эту же прямую (I3) попадают точки для сложных эфиров и карбоксильных кислот. В то же время, если за центр ионизации принимать атом кислорода карбонильной группы, то точки для сложных эфиров, карбоновых кислот и амидов попадают на другую, почти параллельную прямую линию, сдвинутую при $E_B(1sO) = 539$ эВ вверх по оси ординат на $\sim 0,8$ эВ и описываемую уравнением

$$IP(B) = 0.959(0.027)E_B(1sO) - 505.5(14.80) \quad (14)$$

$$r = 0.993; \quad s = 0.11 \quad n = 18$$

Для этих соединений характерно наличие неподеленной пары электронов у соседнего с карбонильной группой атома. На эту прямую, видимо, случайно ложится и точка для воды. Лю-

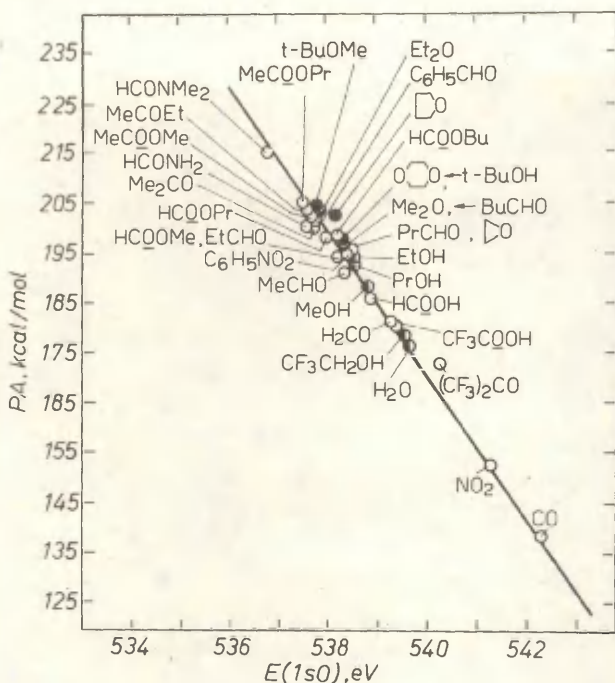


Рис. 10. Зависимость РА от энергии $1sO$ электронов кислорода для различных кислородсодержащих соединений.

бопытно отметить, что наклон зависимостей (13) и (14) приблизительно равен единице, что означает, что потенциалы ионизации валентных и внутренних оболочек одинаково чувствительны к эффектам строения (при существенной разнице в масштабах энергетических эффектов).

Если в настоящее время отдельная корреляция данных для спиртов и простых эфиров в рамках уравнения (5) представляется статистически вряд ли обоснованной, то точки для аминов распадаются четко на четыре группы (первичные, вто-

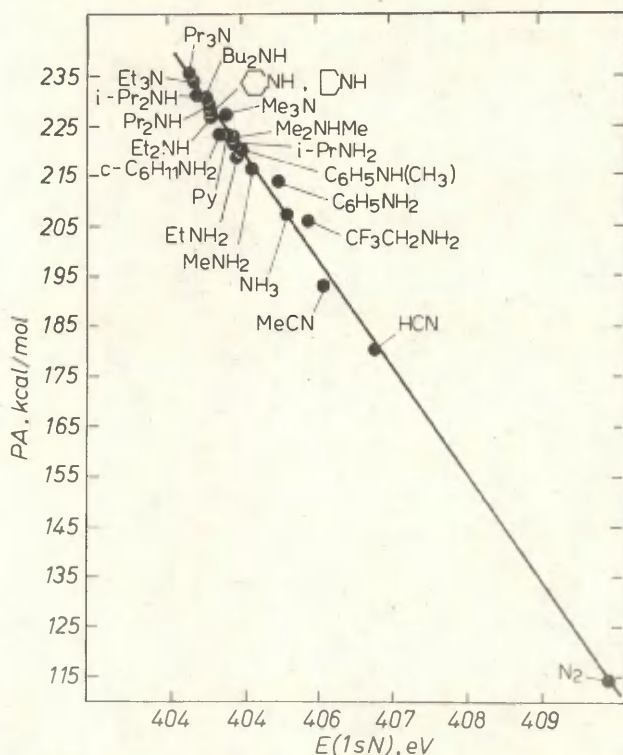


Рис. II. Зависимость РА от энергии связи $1sN$ электронов азота для различных азотсодержащих соединений.

ричные, третичные амины и аммиак) (см. рис. 4). Интересно, однако, отметить, что при обработке этих же данных по уравнению (I2) все амины образуют единую прямую (рис. II) с наклоном $-0,84$ (в том числе и молекула азота). Напомним, что в случае кислородсодержащих соединений (уравнение II) наклон равен $-0,607$, т.е. $PA(B)$ для этих соединений менее чувствителен к изменениям строения, чем $E_B(1sO)$.

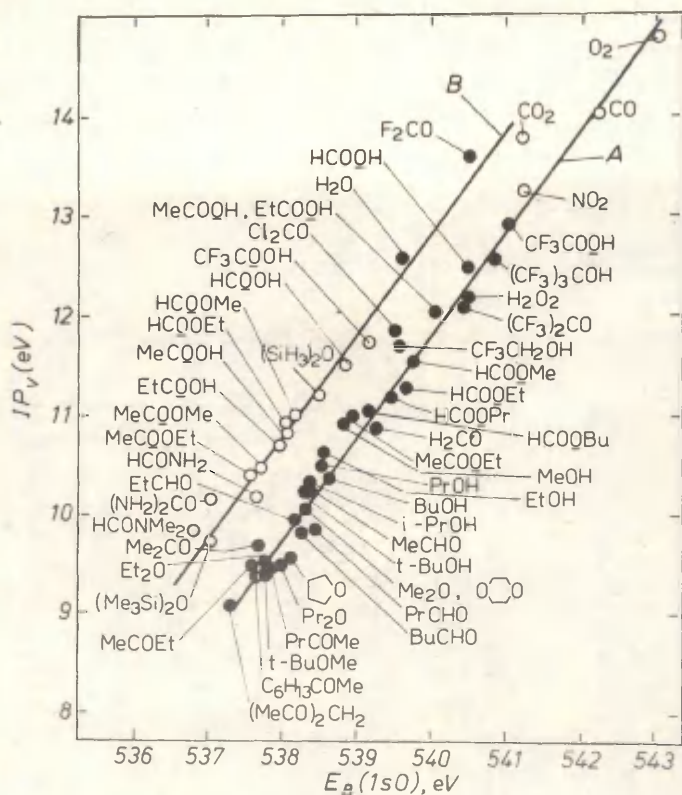


Рис. 12. Зависимость IP валентных электронов от энергии связи $1s_0$ электронов кислорода для различных кислородсодержащих соединений. Сложные эфиры и карбоновые кислоты, имеющие два атома кислорода в составе молекулы, учитываются дважды.

Кроме чисто познавательной ценности обнаруженные в настоящей работе зависимости типа (5), (II), (I2), (I3) и (I4) могут быть использованы в целях предсказания экспериментально труднодоступных значений $PA(V)$, $IP(V)$ и E_B , а также и для отнесения центров ионизации или протонирования молекул*.

Таблица 6

Расчет новых величин $PA(V)$, $IP(V)$ и E_B . В скобках указаны номера уравнений из текста и таблиц, использованных для соответствующих вычислений

№ пп	Соединение	Исходное значение	Предсказанное значение		
			PA	IP_v	E_B (эВ)
1	2	3	4	5	6
1. FOH		I2.69a	I63.5(2.I)		
		I3.00 v	I60.4(2.I)		54I.4(I3)
2. ClOH		II.I2a	I82.6(2.I)		
		II.22 v	I84.2(2.I)		539.6(I3)
3. H ₂ O ₂		540.55	I68.9(II)	I2.I3(I3)	
		I2.I9 ^б _v	I7I.2(2.I)		
4. HC≡CCH ₂ OH ^{II}		I88.5			539.2(II)
		I0.92v			539.3(I3)
5. (CF ₃) ₃ COH ^{II}		540.90	I64.0(II)		
		I2.25a	I68.9(2.I)		
		I2.58 v	I66.0(2.I)		
6. F ₃ NO		I3.5a	I53.7(2.I)		
		I4.3 v	I43.0(2.I)		497.3(I3)
7. MeNO ₂		539.I5	I88.5(II)	II.54(I4)	
		I86.7			
8. F ₂ O		545.I9	I03.9(II)	I6.62(I3)	
		I3.25a	I46.4(2.2)		

* Анализ зависимостей типа (5) в рамках квантовохимической модели CNDO/2 и Gaussian 70 проведен в последующих публикациях этой серии. Некоторые значения $PA(V)$, $IP(V)$ и E_B , предсказанные посредством вышеуказанных уравнений, сведены в табл. 6.

9. O_3	546.2 ^B	89.8(II)	18.31(14)	
	541.5 ^F	155.6(II)	13.05(13)	
	12.75 ^v	153.9(2.2)		
	13.03 ^v	149.7(2.2)		
10. CF_3OF	13.63 ^v	140.8(2.2)		542.1(13)
11. $(CF_3)_2O$	541.78	151.7(II)	13.32(13)	
12. $(CF_3)_2O_3$	541.52 ^F	155.3(II)	13.07(13)	
	542.67 ^B	140.2(II)		
13. Cl_2O	10.94 ^a	178.3(2.2)		
	11.02 ^v	179.8(2.2)		539.4(13)
14. $MeCCH_2CN^H$	10.75 ^a	181.5(2.2)		
	10.96 ^v	180.7(2.2)		539.3(13)
	189.7			539.1(II)
15. $(CF_3CH_2)_2O$	179.4		10.87 ^a (2.2)	539.8(II)
			11.05(2.2)	
16. $(HC\equiv CCH_2)_2O$	193.2		10.05 ^a (2.2)	538.8(II)
			10.12(2.2)	
17. Me_3SiOMe^H	9.61 ^a	200.6(2.2)		537.4(14)
	9.84 ^v	197.3(2.2)		
18. $(Me_2Si)_2O^H$	9.49 ^a	202.6(2.2)		
	9.84 ^v	197.4(2.2)		537.4(14)
19. $(C_4F_9)_2O^H$	12.68 ^a	149.0(2.2)		
	13.30 ^v	153.1(2.2)		541.8(13)
20. $FCHO$	12.37 ^a	157.2(2.3)		
	12.55 ^v	162.0(2.3)		541.0(13)
21. CCl_3CHO	10.70 ^a	182.0(2.3)		
	10.89 ^v	181.8(2.3)		539.3(13)
22. $MeCOF$	11.51 ^a	172.9(2.4)		
	11.80 ^v	176.0(2.4)		540.2(13)
23. F_2CO	540.60	168.5(II)		
	13.02 ^a	152.3(2.4)		
	13.6 ^v	156.0(2.4)		542.1(13)
				541.3(14)
24. Cl_2CO	539.55	182.9(II)		
	11.2 ^a	177.1(2.4)		
	11.83 ^v	175.7(2.4)		540.2(13)
				539.4(14)

25. $\text{CF}_3\text{COMe}^{\text{II}}$	10.68a	184.2(2.4)	
	10.94v	185.5(2.4)	539.3(13)
26. $\text{CF}_3\text{COCCl}_3^{\text{II}}$	10.92a	180.9(2.4)	
	11.19v	182.8(2.4)	539.6(13)
27. Br_2CO	11.6v	178.2(2.4)	
28. CF_3COOMe	185.0	11.80(2.6)	539.4(11)
	539.03		
29. FCH_2COOH	189.3	11.11(2.5)	
	538.76	11.17(14)	
30. FCH_2COOEt	200.7	10.58(2.6)	
	538.17	10.61(14)	
31. F_2CHCOOH	181.9	11.70(2.5)	
	539.25	11.64(14)	
32. $\text{CF}_3\text{COOt-Bu}^{\text{II}}$	10.73a	194.0(2.6)	
	11.01v	195.2(2.6)	
33. CCl_3COOMe	10.55a	196.3(2.6)	
34. NF_3	12.97a	140.9(2.10)	
	13.73v	121.8(2.10)	
35. NCl_3	10.12a	189.4(2.10)	
	10.69v	183.2(2.10)	
36. HNF_2^{II}	11.93a	169.5(2.9)	
	12.36v	157.4(2.9)	
37. $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{N}^{\text{II}}$	11.30a	169.3(2.10)	
	12.00v	156.7(2.10)	
38. NHCl_2	9.98a	197.9(2.9)	
	10.56v	192.1(2.9)	
39. NH_2Cl	9.85a	204.5(2.8)	
	10.52v	200.7(2.8)	
40. Me_2NCl	8.67a	214.0(2.10)	
	9.25v	212.2(2.10)	
41. $(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$	11.45v	167.8(2.10)	
42. $\text{H}_2\text{NOH}^{\text{II}}$	10.00a	202.9(2.8)	
	10.56v	200.2(2.8)	
43. $\text{MeONH}_2^{\text{II}}$	9.55a	209.0(2.8)	
	10.15v	206.0(2.8)	
44. $\text{MeONHMe}^{\text{II}}$	8.92a	213.3(2.9)	
	9.39v	214.7(2.9)	

45. MeONMe ^{II} ₂	8.78 _a	219.9(2.9)	
46. (CF ₃) ₃ CNH ₂	185.1		11.42(2.8) 406.8(12)
47. H ₂ NCN	10.65 _a	198.4(2.8)	
	12.0 _v	206.3(2.11)	
48. Et ₂ NCN	8.98 _a	208.8(2.10)	
49. FCN	13.65 _v	186.3(2.11)	
	14.56 _v	173.5(2.11)	
50. Cl ₂ S	9.70 _v	180.1(2.13)	
51. (CN) ₂ S	11.32 _v	145.1(2.13)	
52. t-BuSMe	8.38 _v	208.6(2.12)	
53. (CF ₃) ₂ S	11.35 _v	144.4(2.13)	
54. MeSCl	9.2 _v	190.9(2.13)	
55. CF ₃ SCl	10.7 _v	158.4(2.13)	
56. CF ₃ SH	11.35 _v	150.9(2.13)	
57. (ClCH ₂ CH ₂)S	8.77 _v	200.1(2.13)	
58. CF ₃ CH ₂ SEt	195.5		8.98(2.13)

~~a~~- индекс а означает адиабатический, v - вертикальный потенциал ионизации. Необходимо заметить, что не всегда использованы лишь первые потенциалы ионизации. Приведенные в этой графе значения IP относятся к характерному для данного класса соединений центру ионизации (см. таблицу 2); б- среднее значение; в- средний атом кислорода; г- терминальный атом кислорода; д- потенциалы ионизации измерены в этой работе методом ФЭС (см. также ссылку I5г).

ВЫВОДЫ

1. Для большинства классов соединений зависимость между $PA(B)$ и $IP(B)$ является линейной с наклоном -0.67 ± 0.20 .

2. Как правило, родство к водороду $HA(B^+)$ является линейной функцией от $IP(B)$ основания.

3. Наблюдается весьма общая линейная зависимость $PA(B)$ от энергии электронов остова молекулы E_B для азот- и кислородсодержащих соединений.

4. При существенной разнице масштабов энергетических эффектов потенциалы ионизации валентных и внутренних оболочек приблизительно одинаково чувствительны к изменениям строения.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Koppel, R. Pikver, U. Mölder, 26th International Congress of Pure and Applied Chemistry, Tokyo, Japan, Sept. 4-10., 1977. Abstracts, стр. 909.
2. I.A. Koppel, U. Mölder, R. Pikver, IUPAC, The Chemical Society Perkin and Faraday Divisions Fourth International Symposium on Physical Organic Chemistry, York, England, 4.-8. Sept., 1978. Abstracts.
3. I. Koppel, R. Pikver, U. Mölder, в книге E. Kundla, E. Lippmaa, T. Saluvere, (Eds.) Magnetic Resonance and Related Phenomena, Springer, Verlag, Heidelberg, 1979, стр. 265,
4. D.H. Aue, H.M. Webb, M.T. Bowers, J. Am. Chem. Soc., 94, 4726 (1972)
5. R.H. Staley, J.E. Kleckner, J.L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc., 98, 2081 (1976).
6. a) J.A. Hashmall, B.E. Miles, D.A. Shirley, A. Streitwieser, Jr., J. Am. Chem. Soc., 94, 4445 (1972);
F.M. Benoit, A.G. Harrison, J. Am. Chem. Soc., 99, 3980 (1977).

7. D.W. Davis, J.W. Rabalais, J. Am. Chem. Soc., 96, 5305 (1974).
8. R.G. Cavell, D.A. Allison, J. Am. Chem. Soc., 99, 4203 (1977).
9. S.R. Smith, T.D. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 100, 5459 (1978).
10. R.L. Martin, D.A. Shirley, J. Am. Chem. Soc., 96, 5299 (1974).
11. R.S. Brown and A. Tse, J. Am. Chem. Soc., 102, 5222 (1980).
12. R.S. Brown and A. Tse, Can. J. Chem., 58, 694 (1980).
13. B.E. Mills, R.L. Martin, D.A. Shirley, J. Am. Chem. Soc., 98, 2380 (1976).

14. При построении единой шкалы РА авторы, в основном, ба-
зировались на следующих источниках:

- а) R.W. Taft, в книге "Proton Transfer Reactions" E.F. Caldin, V. Gold (Eds.), Chapman and Hall, London, 1975, стр. 31.
- б) J.F. Wolf, R.H. Staley, I. Koppel, M. Taagepera, R.T. McIver, Jr., J.L. Beauchamp, and R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 99, 5417 (1977).
- в) J.E. Bartmess, J.A. Scott, and R.T. McIver, Jr., J. Am. Chem. Soc., 101, 6046 (1979).
- г) P. Kebarle, Ann. Rev. Phys. Chem., 28, 445 (1977).
- д) D.H. Aue, H.M. Webb, M.T. Bowers, J. Am. Chem. Soc., 98, 311, 318 (1976).
- е) S.G. Lias, D.M. Shold, P. Ausloos, J. Am. Chem. Soc., 102, 2540 (1980).
- ж) D.H. Aue and M.T. Bowers в книге "Gas-Phase Ion Chemistry", vol. 2, M.T. Bowers (Ed.), Academic Press, New York, 1979, стр. 2.
- з) J.E. Bartmess, R.T. McIver, Jr., в книге "Gas-Phase Ion Chemistry", vol. 2, M.T. Bowers (Ed.), Academic Press, New York, 1979, стр. 88.

и) I. Koppel and R.W. Taft, Univ. of California, Irvine, 1975.

й) "Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к протону", под ред. В.Н. Кондратьева, "Наука", Москва, 1974.

к) "Молекулярные постоянные неорганических соединений", под ред. К.С. Краснова. "Химия", Ленинград, 1979.

л) "Термодинамические свойства индивидуальных веществ", том I, 2, под ред. В.П. Глушко, "Наука", Москва, 1978, 1979.

м) R. Walder, J.L. Franklin, Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys. 36, 85 (1980).

I5. Значения потенциалов ионизации IP(B), использованные в табл. I, взяты в основном из следующих источников:

а) "Успехи фотоники", сборник I, 2 и 5. Изд. ЛГУ, 1969, 1971, 1975.

б) H.M. Rosenstock, K. Draxl, B.W. Seiner, and J.T. Herron, "Energetics of Gaseous Ions", J. Phys. Chem. Rev. Data, Suppl. No. 1, 6(1977),

в) D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, and C.R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Interscience, London, 1970.

г) Ряд значений IP(B) измерены авторами (см. примечание д к табл. I и 6). Соответствующие фотоэлектронные спектры будут опубликованы в отдельных сообщениях.

I6. П.К. Пылдоя, В.А. Пальм. Реакц. способн. орган. соедин., 4, 786(1967).

17. Литературные значения энергий связи электронов внутренних оболочек E_v приведены к единой шкале (относительно H_2O и NH_3 соответственно). Данные взяты в основном:

а) K.Siegbahn, C.Nordling, G.Johansson, G.Hedman, P.F.Heden, K.Hamrin, U.Gelius, T.Bergmark, L.O.Werme, R.Manne, Y.Baer, "ESCA Applied to Free Molecules", North Holland, Amsterdam, 1969.

б) из источников 6—13.

в) P.Brant, J.A.Hashmill, F.L.Carter, R.DeMarco, W.B.Fox, J.Am.Chem.Soc., 103, 329 (1981), r) M.S.Banna, D.C.Frost, C.A.McDowell, L.Noodleman, B.Wallbank, Chem.Phys.Lett., 49, 213 (1977).

18. а) В.К.Janousek, J.J.Brauman В КНИГЕ "Gas-Phase Ion Chemistry", vol.2, M.T.Bowers (Ed.), Academic Press, New York, 1979, стр. 53.

б) См.ссылку 14-й.

AB INITIO SCF LCAO MO РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛ.
I РАСЧЕТ СРОДСТВ К ПРОТОНУ. ОБЩЕЕ СРАВНЕНИЕ С
ЭКСПЕРИМЕНТОМ

И. А. Кошпель, М. Б. Комизароу
Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского
университета, г. Тарту, Эст. ССР, СССР;
Отделение химии университета Британской Колумбии,
г. Ванкувер, Британская Колумбия, Канада

Поступило 17 декабря 1980г.

Проведены ab initio SCF LCAO MO расчеты
сродств к протону широкого набора химических сое-
динений, используя систему программ ГАУССИАН-70
на базисах STO-3G и 4-31G. Обнаружено соблюде-
ние довольно общей линейной зависимости между
экспериментальными и расчетными значениями сродств
к протону РА. Результаты ab initio расчетов срав-
ниваются также с данными, полученными полуэмпири-
ческим методом CNDO/2.

К настоящему времени широкой популярностью пользуются
методы ab initio на минимальном базисе, которые сравни-
тельно экономичны при расходе машинного времени и дают во
многих случаях удовлетворительные результаты. В данной ра-
боте используется метод МО самосогласованного поля в одно-
электронном приближении, которое опирается на уравнения
Руутхаана¹ с простым детерминантом Слэтера. МО составляются
в виде линейной комбинации атомных орбиталей с минималь-
ным базисом орбиталей слэтеровского типа (STO). Каждое
STO заменено линейной комбинацией трех гауссовых функций,
которые подогнаны к STO методом наименьших квадратов

(STO-3G) и параметризованы стандартной выборкой молекулярных ζ -факторов². Наряду с описанным выше базисом, в данной работе также использован расщепленный валентный базис 4-31G со стандартными нормировочными факторами³.

При расчетах энергии реакции определяющее значение может иметь энергия корреляции электронов, которое в одноэлектронном приближении не учитывается. Однако, если ограничиваться реакциями, в которых участвуют реагенты и продукты только с закрытой оболочкой, то энергия корреляции приблизительно элиминируется и можно получить удовлетворительные результаты и при помощи методов простого детерминанта. Сродство к протону основания В определяется как отрицательное значение энтальпии реакции (I),



которая удовлетворяет указанному условию, так как при этом не изменится число неподеленных пар⁴.

Так как оптимизация геометрии при расчетах подобного рода заметно усложняет вычисления, расчеты *ab initio* нередко проводят, используя стандартную или экспериментальную геометрию молекулы⁵. Кроме того, при расчетах РА, как правило, вводят дополнительную модель, по которой оптимизацию геометрии производят только для основного состояния молекулы (если производят вообще) и предполагают, что при протонировании молекулы ее геометрия в общих чертах сохраняется. Хотя адекватность указанной модели нельзя считать доказанной, она нередко была принята при расчетах РА молекул. Эта модель проверялась на STO-3G уровне Дель Бене с сотрудниками⁶ на примере молекул H_2O и H_2CO . Было найдено, что ошибка в РА, допущенная с использованием данной модели, не превышает 2% (~ 4 ккал/моль) для названных соединений.

Расчеты на расширенном базисе и экстраполяция результатов к хартри-фоковскому пределу приводят к заключению, что при *ab initio* расчетах достигается вполне разумное совпадение со значениями экспериментальных РА, если учесть релятивистские поправки и энергии корреляции⁷. Факт, что расчет-

ные РА все же завышены относительно экспериментальных значений, объясняется неучетом изменения нулевой энергии при протонизации и изменением энергии корреляции электронов. Как показано в⁷, вычисленные значения РА завышены тем значительнее, чем меньше базис.

Изучена зависимость расчетных значений РА от выбора базиса в рамках минимальных STO-NG базисов^{6, 8, 9}. Оказывается, что привлечение дополнительных гауссовых функций ($N=4,5,6$) мало улучшает результат расчета.

В рамках этого базиса невозможно достичь разумного совпадения абсолютных величин РА с их экспериментально определенными значениями. Хотя известен случай, где 4-31G базис воспроизводит энтальпию реакции хуже, чем STO-3G¹⁰ для реакции присоединения или удаления протона наблюдается значительное уменьшение расчетных значений РА при пользовании базисом 4-31G. Однако по отношению к экспериментальным величинам они все еще несколько завышены. Для дальнейшего улучшения абсолютных величин РА приходится привлечь в явном виде поляризационные функции. Зависимость расчетных РА от выбора экспонент остается пока неясной: в работе¹⁰ отмечено, что оптимизация орбитальных экспонент при расчете РА имеет несущественное значение, в то время как авторы работы¹¹ утверждают обратное.

Хотя к настоящему времени и проведены расчеты РА довольно многих молекул на вышеуказанных базисах, все же отсутствует сколько-нибудь обширное систематическое сопоставление полученных результатов с экспериментальными величинами. Проведены расчеты основности и кислотности соединений главным образом лишь для алкилзамещенных алифатических соединений, в том числе спиртов, аминов, алкинов¹⁰⁻¹⁵. Рядом выполнены также расчеты ряда молекулярных анионов с целью расчета кислотности некоторых соединений¹⁶⁻¹⁹.

В настоящей работе РА молекулы вычислялась как разница полных энергий нейтральной молекулы или аниона (соответственно, В и A^-) и их протонированной формы (BH^+ или AH) в основном состоянии:

$$PA(B) = E_{tot}(B) - E_{tot}(BH^+) \quad (4)$$

$$PA(A^-) = E_{tot}(A^-) - E_{tot}(AH) \quad (5)$$

Использованная в расчетах геометрия молекул, анионов и их протонированных форм приведена в табл. I, где приводятся также соответствующие значения полных энергий E_{tot} . Расчеты выполнены на базисах STO-3G и 4-31G по программе ГАУССИАН-70²⁰ на ЭВМ Amdahl 470 V/6-II университета Британской Колумбии (г. Ванкувер, Канада).

В табл. 2 приведены рассчитанные на базисах STO-3G и 4-31G значения РА. Используемые для сравнения экспериментальные значения РА приведены по возможности к единой шкале и представлены наряду с расчетными величинами в этой же таблице.

Обсуждение результатов

Следует отметить, что единая для оснований различной зарядности и мультиплетности шкала экспериментально определенных основностей пока характеризуется определенной неоднородностью ввиду отсутствия полного спектра равновесных измерений в промежуточной области между нейтральными основаниями и анионами и в промежутке между гелием и водой. Поэтому предложенные для оснований разной зарядности значения РА базируются на нескольких стандартных соединениях и колеблятся, как правило, в пределах ± 3 ккал/моль. В отдельных случаях некоторым термохимическим значениям РА характерны вероятные погрешности вплоть до 10 ккал/моль. Эти обстоятельства, видимо, несколько затрудняют оценку адекватности расчетных методов путем сравнения вычисленных значений с экспериментальными. К тому же для сравнения, строго говоря, экспериментальные значения РА должны быть экстраполированы к 0°K с учетом нулевой энергии как было указано выше. Так как при этом возникают дополнительные осложнения при учете энтропийного вклада, такими поправками пренебрегают и расчетные значения сравнивают непосредственно с эксперименталь-

Таблица I

Использованная при расчетах геометрия молекул и
результаты вычисления (полная энергия) на базисах
STO-3G и 4-31G

№ п/п	Соединение	Длина связи (Å)	Валентные углы (градусы)	Базис	Полная энергия (а.е.)
1	2	3	4	5	6
I. H_2NO^-		NO=1.43	HNO=HNA=120	в	-128.4219
		NH=1.04		г	-130.1321
2. CF_3SH		CS=1.81	CSH=100	в	-725.2744
		CF=1.34	FCF=109.5		
		SH=1.33			
3. CF_3S^-		CS=1.81	т.б.	в	-724.5301
		CF=1.34			
4. O_2^{2-}		OO=1.60		г	-148.9923
5. $\text{HOO}^\bullet$		OO=1.49	HOO=100.8	г	-149.9567
		OH=0.95			
6. HF^{2+}		HF=2.0 ^б		г	- 98.2543
7. F^+				г	- 98.5344
8. HCl^{2+}		HCl=2.0 ^б		г	-458.1415
9. Cl^+				г	-458.4455
10. H_2O		OH=0.96	HOH=105	г	- 75.9075
II. HNF_2		NF=1.4	FNH=99.8	в	-250.3012
		NH=1.01	FNF=102.9	г	-253.4154
12. NF_2^-		NF=1.4	NFF=120	в	-249.5105
13. NF_2^-		NF=1.6	NFF=120	г	-252.8276
14. H_3NO		NO=1.54	т.б.	г	-130.7598
		NH=1.0			

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
15. H_3NOH^+		NO=1.54 NH=1.0 OH=0.96	NOH=105; т.э.	Г	-131.1088
16. FCH_2OH		CO=1.42 OH=0.99 CH=1.09 FC=1.38	COH=105; т.э.	Г В	-213.6039 -211.0047
17. FCH_2O^-		CO=1.42 CF=1.38 CH=1.09	т.э.	Г В	-212.9853 -210.1755
18. CF_3NH_2		CN=1.47 NH=1.01 CF=1.35	FCF=109.5 HNC=112.3	Г	-386.4262
19. CF_3NH_3^+		CN=1.47 NH=1.01 CF=1.35	т.э.	Г	-386.8095
20. CF_3NH^-		CN=1.47 CF=1.35 NH=1.01	FCF=109.5 CNH=120	Г	-385.6081
21. Me_3NO		NO=1.45 CN=1.52 CH=1.09	т.э.	Г	-244.8106
22. Me_3NOH^+		NO=1.54 CN=1.52 CH=1.09 OH=0.96	NOH=105 т.э.	Г	-245.3402
23. HNO_3		NO=1.44 NO=1.25 OH=0.995	HON=105 т.э.	В	-275.5850
24. NO_3^-		NO=1.315	ONO=120	В	-274.9691
25. HClO_4		Cl-O=1.90 HO-Cl=1.95 OH=0.995	HOCl=109.5 т.э.	В	-749.9000

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
26. ClO_4^-		$\text{OCl}=2.0$	$\text{OClO}=109.5$	в	-749.2985
27. HBF_4		$\text{HF}=0.974$ $\text{BF}=1.65$ $\text{BF}=1.35$	$\text{HBF}=112;$ т.в.	в	-417.2240
28. BF_4^-		$\text{BF}=1.395$	$\text{FBF}=109.5$	в	-416.6144
29. H_2NOH		$\text{NO}=1.43$ $\text{OH}=0.995$ $\text{NH}=1.044$	$\text{NOH}=101.6$ $\text{HNO}=113.8$ $\text{HNH}=109.5$	г в	-130.7758 -129.2530
30. FOH		$\text{OF}=1.45;$ $\text{OH}=1.0$ $\text{OF}=1.355$ $\text{OH}=1.0$	$\text{FOH}=101.4$ $\text{FOH}=101.4$	г в	-174.5139 -172.3742
31. FO^-		$\text{OF}=1.55$		в г	-171.5337 -173.9413
32. ClO^-		$\text{ClO}=2.2$ $\text{ClO}=2.0$		г в	-533.6680 -526.2092
33. NF_3		$\text{NF}=1.37$	$\text{FNF}=102.2$	г в	-352.0756 -347.7537
34. HNF_3^+		$\text{NH}=1.01$	т.в.	г в	-352.2755 -348.0415
35. F_2CHOH		$\text{CO}=1.43$ $\text{OH}=0.96$ $\text{CF}=1.36$ $\text{CH}=1.09$	$\text{COH}=105$ т.в.	г	-312.3421
36. F_3NO		$\text{NO}=1.32$ $\text{NF}=1.41$	т.в.	в	-421.4503
37. F_3NOH^+		$\text{OH}=0.96$ $\text{NO}=1.72$ $\text{NF}=1.41$	$\text{NOH}=105$	в	-421.9667
38. $(\text{CN})_2$		$\text{CN}=1.15$ $\text{CC}=1.38$	линейная	в	-182.2178

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
39. NCCNH^+	CN=1.15 CC=1.38 NH=1.04	линейная	В	-182.5185	
40. HONO	NO=1.46 OH=0.98 NO=1.20	HON=104 ONO=116	Г В	-204.0467 -201.9081	
41. NO_2^-	NO=1.24	ONO=115.4	Г В	-203.4853 -201.1538	
42. NH_2	NF=1.4 NH=1.01	HNF=120	Г В	-154.7372 -152.8492	
43. HNF^-	NF=1.4 NH=1.01	HNF=120	Г В	-154.6823 -152.0198	
44. F_2O	FO=1.41	FOF=103.3	Г В	-273.1194 -269.7897	
45. F_2OH^+	OH=0.96	HO F=120	Г	-273.2634	
46. HFOF^+	OF=1.41 FH=0.96	HFO=120	Г В	-273.2619 -269.9955	
47. F_2CHOH	CO=1.43 CH=1.09 OH=0.96 CF=1.38	COH=105; т.э.	В	-308.4722	
48. F_2CHO^-	CO=1.47 CH=1.09 CF=1.38	т.э.	В	-307.6696	
49. FSH	SF=1.65 SH=1.3226	FSH=92.1	Г	-496.8972	
50. SF^-	SF=1.75		Г	-496.3584	
51. MeSH	CS=1.81 SH=1.33 CH=1.09	CSH=100; т.э.	В	-432.8924	

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
52. MeS^-	CS=1.81 CH=1.09	т.э.	в	-432.1006	
53. $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$	N-H=1.486 N-H=1.064	NNH=110.5	г	-III.4454	
54. NaOH	OH=0.96 NaO=2.25	линейная	в	-234.1256	
55. NaOH_2^+	OH=0.96 NaO=2.25	NaOH=120	в	-234.7961	
56. FHH_3^+	HF=1.4 HH=1.0	т.э.	г	-I55.0436	
57. F_2NH_2^+	HF=1.4 HH=1.0	т.э.	г	-253.6719	

а — Особо не указанные валентные углы предполагают тетраэдрическими (т.э.).

б — в интервале $0,9 < \tau < 2,0$ отсутствует минимум на кривой потенциальной энергии.

в — базис STO-3G

г — базис 4-31G

ными.

В некоторых случаях дополнительные ошибки могут возникать также из-за учета энергии корреляции в одноэлектронном приближении. Так, в случае молекулы кислорода, основное состояние которой, как известно, триплетное, метод STO-3G дает значение PA выше, чем для N_2 (161.4 и 141.5, соответственно)²¹, соответствующие экспериментальные значения равны 103 и 124.6. На расширенном базисе такое несоответствие исчезает^{22, 24}, хотя коррекция на электронную корреляцию не введена.

Статистическая обработка соответствующих экспериментальных и расчетных данных по методу наименьших квадратов с использованием 5%-ного уровня значимости приводит к следующим зависимостям:

$$PA = 0.63(0.01)PA_{\text{CNDO}} + 11.5(2.7) \quad (6)$$

$$r = 0.995; s = 10.1 \text{ ккал/моль} \\ n = 85$$

$$PA = 0.65(0.01)PA_{3G} + 34.5(2.9) \quad (7)$$

$$r = 0.990; s = 12.4 \text{ ккал/моль} \\ n = 87$$

$$PA = 0.87(0.01)PA_{4-31G} + 22.6(2.0) \quad (8)$$

$$r = 0.996; s = 7.8 \text{ ккал/моль} \\ n = 65$$

Значения PA в уравнениях (6) — (8) даны в ккал/моль. Здесь и в дальнейшем за коэффициентами регрессии в скобках указаны их стандартные погрешности, r — обозначает коэффициент корреляции, s — стандартное отклонение, n — количество точек в данной корреляции. Уравнение (6) и все данные, относящиеся к методу CNDO, заимствованы из статьи²³, в которой приведены результаты расчета PA молекул, атомов и ионов полуэмпирическим методом CNDO/2. В указанные выборки входят соединения различных классов, различной зарядности

и мультиплетности (см. рис. 1 и 2).

Максимальный диапазон изменения экспериментальных РА величин ΔR_{max} составляет для уравнения (7) 320 ккал/моль ($s\% = (s/\Delta R_{\text{max}}) \cdot 100 = 3.9$) и более 345 ккал/моль ($s\% = 2.3$) для уравнения (8).

Видно, что по крайней мере с чисто формально-статистической точки зрения простые одно-детерминантные *ab initio* SCF LCAO MO методы с гауссовыми 3G и 4-31G базисами, и даже существенно более примитивное полумпирическое CNDO/2 приближение способны обеспечить удовлетворительное или даже хорошее количественное описание экспериментальных средств к протону оснований весьма широко варьирующей химической природы.

Поскольку уравнения (6)—(8) относятся к трем различным по количественному и качественному составу выборкам соединений, то для большей строгости статистической процедуры желательно во всех случаях сравнение одного фиксированного набора экспериментально определенных средств к протону с вычисленными различными методами значениями РА.

Такая обработка методом наименьших квадратов выборок из 32 точек (см. табл. 2) приводит к следующим корреляционным уравнениям:

$$RA = 0.856(0.018)RA_{4-31G} + 25.56(4.02) \quad (9)$$

$$r = 0.993; s = 10.2 \text{ ккал/моль}$$

$$RA = 0.641(0.013)RA_{3G} + 37.63(3.82) \quad (10)$$

$$r = 0.992; s = 10.4 \text{ ккал/моль}$$

$$RA = 0.604(0.026)RA_{\text{CNDO}} + 12.3(8.74) \quad (11)$$

$$r = 0.972; s = 20.4 \text{ ккал/моль}$$

Бросается в глаза, что такая более строгая процедура не приводит к статистически значимым изменениям в коэффициентах регрессии при переходе от уравнений (6)—(8) к соотношениям (9)—(11). Однако переход от уравнений (7) и (8) вызывает лишь незначительное изменение (повышение) стандартной ошибки корреляции в то время как в случае сравнения эксперимен-

тальных РА величин с вычисленными в CNDO/2 приближении значениями сопровождается с гораздо существенным повышением стандартного отклонения при переходе от уравнения (6) к уравнению (II).

Существенно также, что общее сравнение²³ экспериментальных и вычисленных CNDO/2 методом РА для соединений различной зарядности и химической природы приводит к некоторому сгруппированию родственных соединений в подсемейства характеризующихся собственными наклоном и отрезком ординаты, которые несколько отличаются от таковых для общих (брутто) уравнений (6) или (II). Такое поведение, однако, нехарактерно *ab initio* уровню расчетов, особенно для базиса 4-31G.

Необходимо также напомнить, что наряду с некоторыми преимуществами чисто статистической природы (наиболее близкий к единице наклон прямой в уравнениях (6)— (II), наиболее низкое стандартное отклонение σ и $\sigma\%$ для этих корреляций, наиболее высокий коэффициент корреляции и т.д.) 4-31G базиса над 3G базисом, а тем более и над CNDO/2 приближением, этот более гибкий расчетный метод приводит также и как к абсолютным, так и относительным значениям РА, которые ближе всего соответствуют экспериментальным величинам²⁴. Существенно реже, чем два других рассмотренных в данной работе подхода, расщепленный гауссовый 4-31G базис ошибается и в предсказании корректной очередности РА изучаемых соединений.

Несмотря на определенный успех простых *ab initio* методов в предсказании такой важной характеристики химической реакционной способности как сродства к протону все же встре-

²⁴ Из табл. 2 и из уравнений (8) и (9) видно, что в определенном промежутке изменения экспериментальных РА величин ($100 < \text{РА} < 200$) вычисленные и измеренные значения РА приблизительно равны друг другу; ниже этого интервала ($\text{РА} < 100$ ккал/моль) экспериментальные величины больше расчетных, а при $\text{РА} > 200$ ккал/моль наблюдается, как правило, обратная ситуация.

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные значения сродств к протону в ккал/моль, использованные при выводе уравнений (7 и 8)

№ III	Соединение	РА ^а эксп.	РА ^б 3G	Лит.	РА ^а 4-31G	Лит.
1	2	3	4	5	6	7
1.	NH ₃	207 ^B	259.4	24	221.9	27
2.	MeNH ₂	216.0 ^B	269.2	10	230.4	27
3.	EtNH ₂	218.7 ^B	272.5	10	232.9	27
4.	i-PrNH ₂	221.2 ^B	275.2	10	236.6	10
5.	t-BuNH ₂	223.5	277.6	10	-	-
6.	Me ₃ N	226.8 ^B	275.0	12	239.7	27
7.	Me ₂ NH	222.6	271.2	12	236.1	27
8.	N ₂ H ₄	210.1 ^B	257.9	24	221.3	24
9.	PhNH ₂	213.5	255.0	33	-	-
10.	Пиридин	228.8	272.7	34	238.5	34
11.	1,2-диазин	218.3	263.8	34	231.4	34
12.	1,3-диазин	215.5	264.5	34	228.9	34
13.	1,4-диазин	210.8	256.0	34	220.6	34
14.	Боразин	196.4	249.0	37	203.4	37
15.	NF ₃	151 ^B	180.1	35	125.5	35
16.	NH ₂	186.3	230.7	24	204.4	24
17.	NH	141.3 ^B	179.9	24	157.4	24
18.	N	96.9 ^B	100.5	24	78.6	24
19.	N ₂	124.6 ^B	141.5	21	118.6	24
20.	NO	109	164.0	24	-	-
21.	Me ₃ NO	235 ^e	326.5	35	-	-
22.	H ₂ O	175.0 ^B	228.7	24	181.8	25 ^r
23.	MeOH	186.9 ^B	238.5	10	197.1	24
24.	EtOH	191.4 ^B	243.4	10	194.3	10
25.	t-BuOH	198.0	250.8	10	-	-
26.	i-PrOH	196.4	247.2	10	196.8	10
27.	Me ₂ O	194.8	239.7	12	203.0	25

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
28. PhOMe		203.9	243.5	33	-	-
29. OH		I39 ^B	I9I.3	24	I40	24
30. O		II3 ^B	I53.5	24	I04	24
31. O ₂		I03	I6I.4 ^T	2I	I00.0	24
32. CO		I40	I75.6	24	I39.2	24
33. OF		I39 ^B	I57.7	24	I04 ^H	24
34. H ₂ CO		I79.3 ^B	22I.3	24	I77.9	25
35. MeCHO		I89.7 ^B	23I.2	6	I90.4	25
36. Me ₂ CO		I98.6 ^B	242.3	6	I98,8	25
37. HCONH ₂		I99.7 ^B	248.4	6	20I,8	25
38. HCOOH		I84.8 ^B	226.7	6	I73.4	6
39. MeCOOH		I92.7	255.5	38	-	-
40. H ₂ S		I78,6	-	-	I60.5 ^H	39
41. MeSH		I90.6	-	-	I7I.	26
42. HCN		I79.2 ^B	20I.6	-	I80,8	25
43. MeCN		I9I.7	-	-	I97.5	25
44. O ₆ H ₆		I86.I	227.8	29	I8I.9	29
45. PhMe		I93.3	235.6	30	-	-
46. PhEt		I94.3	237.0	30	-	-
47. PhPr		I95.I	237.9	30	-	-
48. PhBu		I95.5	238.3	30	-	-
49. i-PrPh		I95.5	237.9	30	-	-
50. t-BuPh		I95.7	238.7	30	-	-
51. PhF		I87.3	23I.5	33	-	-
52. H ₂ C=CH ₂		I60	209.6	24	I7I.4	24
53. FCH=CH ₂		I68	230.I	I5	I70.8	I5
54. MeCH=CH ₂		I79	-	-	I63.9	25
55. HC≡CH		I52 ^B	I93.7	I0	I68.6	24
56. HF		II4	I82.8 ^T	I5	II8.3	24
57. PH ₃		I92.I	-	-	I87.2	39
58. Me ₂ PH		2I8.7	26I.4	39	-	-
59. MeF		I53	I97.2	I5	I53.6	I5
60. EtF		I63	206.0	I5	I65.0	I5

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
61. F		85	128.5 ^Г	24	67.7	24
62. HCl		141	141.1	28	117.0	28
63. MeCl		160	167.7	28	145.8	28
64. EtCl		172	177.1	28	—	—
65. CH ₃		130.2 ^В	136.1	24	119.0	24
66. CH ₂		204.5 ^В	215.4	24	189.8	24
67. CH		175.3 ^В	218.8	24	188.9	24
68. C		137	142.9	24	125.4	24
69. H		70	55.1	24	53.2	24
70. H ₂		108	—	—	92.4	25
71. H ⁻		400	—	—	422.2	32
72. HO ⁻		390.8 ^В	568.0	12	426.1	8
73. MeO ⁻		379.1 ^В	536.3	10	413.3	10
74. EtO ⁻		376.1 ^В	534.4	10	409.9	10
75. t-BuO ⁻		373.3	529.5	10	—	—
76. i-PrO ⁻		374.1	531.9	10	406.6	10
77. HOO ⁻		367.9	521.5	35	386.7	35
78. HCOO ⁻		345.2	—	—	359	36
79. NO ₂ ⁻		338	472.1	35	352.4	35
80. NO ₃ ⁻		324.6	385.5	35	—	—
81. ClO ₄ ⁻		285	377.6	35	—	—
82. HC≡C ⁻		375.4 ^В	536.2	10	468.3	10
83. MeC≡C ⁻		379.6 ^В	539.3	10	413.1	10
84. t-BuC≡C ⁻		376.6	536.9	10	—	—
85. O ₂ NCH ₂ ⁻		358.7 ^В	475.0	40	361.1 ^Д	40
86. CH ₃		416.6	—	—	471.3	25
87. F		371.5	—	—	400.9	25

а — значения РА взяты из статьи⁴¹

б — уравнению (7), кроме приведенных в табл. удовлетворяют значения РА следующих замещенных фенолят-ионов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^-$ (в скобках рассчитанное в³¹ в базисе STO-3G значение РА):

Н 349.8(473.9); о-Me 349.2(474.2); м-Me 350.3(473.4);
 р-Me 351.7(472.7); о-NH₂ 347.8(480.0); м-NH₂ 350.8(473.0);
 р-NH₂ 354.1(469.7); о-OH 339.4(484.4); м-OH 344.8(479.0);
 м-OMe 348.4(475.4); р-OMe 350.3(473.1); о-F 346.0(477.7);
 м-F 344.0(478.1); о-NO₂ 336.0(487.8); о-CN 333.7(490.1);
 м-CN 335.5(488.2).

в — значения, использованные также в уравнениях (9) и (10).

г — значение не удовлетворяет уравнению (7).

д — значение не удовлетворяет уравнению (8).

е — эта работа.

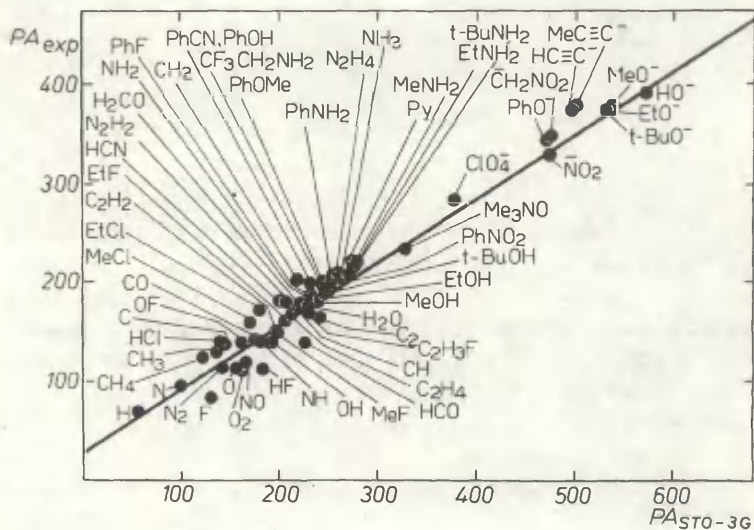


Рис. I. Зависимость между экспериментальными и рассчитанными на базисе STO-3G значениями PA (ур. (7)).

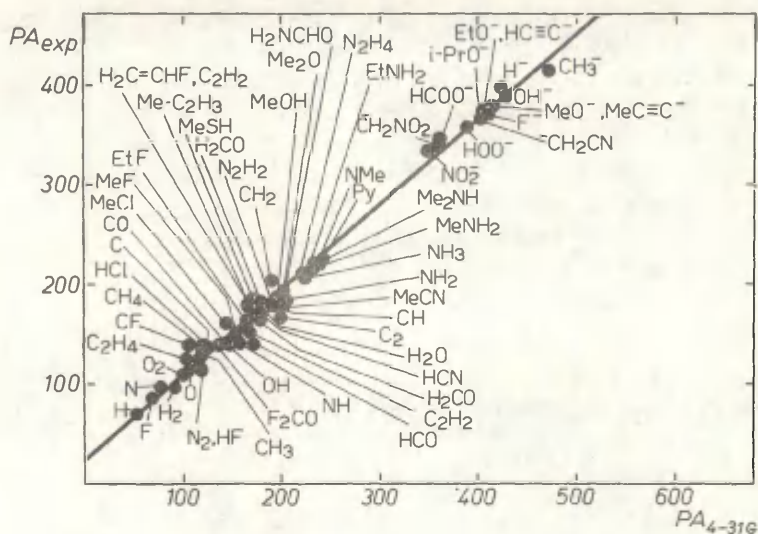


Рис. 2. Зависимость между экспериментальными и вычисленными на базисе 4-31G значениями РА (ур. (8)).

чаются случаи, которые не описываются уравнениями (7)–(10) более менее удовлетворительно. Так, сильно отклоняются точки для некоторых свободных радикалов, в частности HCO (3G и 4-31G), OF(4-31G), O(3G), F(3G), NO(3G), CH₂(3G), CNCH₂⁻ (4-31G), HF(3G), O₂(3G).

Однако в большинстве таких случаев нет полной уверенности в том, что такое "ошибочное поведение" не вызвано низким или неопределенным качеством экспериментальных РА величин для указанных соединений.

Ввиду серьезных затруднений, а порой и принципиальной невозможности экспериментального определения сродств к протону имеет смысл предсказание этих величин на базе корреляции (7)–(10) с использованием результатов *ab initio* SCF LCAO

МО расчетов*.

В табл. 3 сведены полученные таким образом значения сродств к протону для некоторого набора соединений, представляющих определенный практический и теоретический интерес. Видно, что в ряде случаев наблюдается хорошее согласие между предсказанными методом *ab initio* SCF LCAO МО значениями РА и соответствующими величинами, вычисленными в работе⁴¹ на основе линейных взаимосвязей между сродствами к протону и энергиями ионизации валентных или I электронов (ср. колонки 6 и 7 в табл. 3).

Таблица 3

Предсказания на основе зависимостей (7) и (8) значения РА (в ккал/моль)

№ ПП	Соедине- ния	Метод РА	<i>ab initio</i>	Лит.	Предска- занное РА	Другие значения РА ^a
1	2	3	4	5	6	7
1	F ₂	б	82.1	24	94.0	-
		б	73	25	86.1	-
		в	143.5	24	127.8	-
2	FNH ₂	б	190.8	24	188.6	-
		в	192.3	35	189.9	-
			236.6	24	187.9	-
3	HONH ₂	б	204.1 ^Г	24	200.2	200.2; 202.9(ж)
		б	185.1 ^Д	24	183.6	-
		в	246.7 ^Г	24	194.9	-
		в	225.5 ^Д	24	181.1	-
4	CH ₄	б	126.3	25	132.5	123.3 TX(35)
		б	114.5	24	122.2	-
		в	120.5	24	112.8	-
5	F ₂ O	б	90.4 ^Д	35	101.2	-
			89.0 ^е	35	100.0	-
		с	129.2	35	118.5	-

* Ср. с предсказанными²³ на базе CNDO/2 метода величинами РА

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
6. H_2O_2		с	169.7	42	170.2	-
		в	219.5	24	177.2	-
7. F_2CO		с	197.3	6	142.1; 141(43), 155(37) ICR	
		в	204.2	30	167.2	152.3-168.5(ж)
8. FOH		с	138.7 ^Д	24	143.3	163.5; 160.4(ж)
		с	123.3 ^е	24	129.9	-
		в	196.8 ^Д	24	162.4	-
		в	175.1 ^е	24	148.3	-
9. CIF		с	97.6(с1)	25	107.5	-
		в	114.6 ^е	25	122.3	-
10. HCONH_2		с	201.8 ^Д	25	198.2	199.7, ICR; 200.6 ICR (41)
11. CINH_2		в	204.8	25	200.8	200.7; 204.5(ж)
12. CF_3NH_2		в	240.6	35	190.9	-
13. FCHO		с	155.3	6	157.7	157.2; 162.0(ж)
14. $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CNH}$		с	263.4	25	251.8	-
15. HNF_2		с	162.0 ^Г	35	163.5	157.4; 169.5(ж)
16. N_2H_2		с	192.6	24	190.2	-
		в	205.6	24	168.1	-
17. CNCH=CH_2		с	139.0	25	143.5	-
18. $\text{MeC}\equiv\text{CH}$		с	186.6	29	184.9	-
19. $\text{EtC}\equiv\text{CH}$		с	190.1	29	188.0	-
20. Me_3NO		в	326.5	35	240.7	235 $\pm$ 2 (з)
21. H_3NO		с	223.9	24	217.4	-
		с	219.1	35	213.2	-
22. F_3NO		с	261.4	35	204.4	153.7 (ж)
23. $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$		в	263.7 ^Д	6	205.9	-
24. EtF		с	165.0	15	166.2	163 ICR (44)
25. CF		с	151.8	24	154.7	-
		в	199.3	24	164.0	-
26. HNF		с	162.8	24	164.2	-
		в	204.0	24	167.1	-

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7
27. FO^-		о	359.4	35	335.3	346.383 TX(35)
		в	520.3	35	375.7	-
28. H_2N^-		о	438.0	33	403.7	403.6
		в	555.3	33	395.4	FAG (45)
29. F_2N^-		о	369.1	35	343.7	323.365 TX(35)
		в	496.4	35	357.2	-
30. CF_3NH^-		в	513.6	35	368.3	-
31. FNH^-		о	411.1	35	380.3	-
		в	520.7	35	373.0	-
32. MeNH^-		о	442.9	29	407.9	403.2
		в	537.6	29	383.9	FAG (45)
33. EtNH^-		о	439.3	29	404.8	399.3
		в	536.3	29	383.1	FAG (45)
34. i-PrNH^-		о	436.7	29	402.5	-
		в	534.7	29	382.1	-
35. t-BuNH^-		в	532.8	29	380.8	-
36. Me_2N^-		в	523.8	33	375.0	-
37. FCH_2O^-		о	388.3	35	360.4	-
		в	520.6	35	373.5	-
38. H_3NNH_2^+		о	62.3	25,35	76.8	-
39. F_2CHO^-		в	503.9	35	362.0	-
40. H_2NO^-		о	404.2	35	374.3	-
41. FS^-		о	338.2	35	316.8	-
42. CF_3S^-		в	467.3	35	338.2	-
43. CH_3S^-		в	497.2	35	357.7	-
44. HO_2^-		о	378.6	32,35	351.9	367.9 TX(35)
45. O_2^{2-}		о	608.6	35	552.1	-
46. BF_4^-		в	382.7	35	283.3	-
47. ClO_4^-		в	377.6	35	279.9	285 TX(35)

а - использованы следующие обозначения для указания метода определения РА:

TX — термодинамический расчет
 ICR — ионный циклотронный резонанс
 FAG — проточный метод послесвечения

- б — базис 4-31G
- в — базис STO-3G
- г — протонирование на атом азота
- д — протонирование на атом кислорода
- е — протонирование на атом фтора
- ж — предсказанная в работе⁴¹ (табл. 6) величина.
- з — эта работа

Ряд проблем, связанных с *ab initio* вычислением потенциалов ионизации и предсказанием влияния строения на реакционную способность соединений различной химической природы будут затронуты в последующих публикациях этой серии.

Авторы благодарят профессора Ч.А. Макдоуэля за постоянную поддержку во время работы над этим проектом. Они также благодарны У.Х. Мельдеру за ценные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. G.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69(1951).
2. a) W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, J. Chem. Phys., 51, 2657(1969); W.J. Hehre, R. Ditchfield, R.F. Stewart, J.A. Pople, J. Chem. Phys., 52, 2769(1970).
3. a) R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, J. Chem. Phys., 54, 724(1971); W.J. Hehre, J.A. Pople, J. Chem. Phys., 56, 4233(1972). W.J. Hehre, W.A. Lathan, J. Chem., Phys., 56, 5255(1972).
4. W.J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 92, 4796(1970).
5. a) J.A. Pople, M.S. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 89, 4253(1967)
W.J. Hehre, L. Radom, J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 94, 1496(1972).
6. J.E. Del Bene, A. Vaccaro, J. Am. Chem. Soc., 98, 7526(1976)
7. A.C. Hopkinson, N.K. Holbrook, K. Yates, I.G. Csizmadia, J. Chem. Phys., 49, 3596(1968).
8. M.D. Newton, S. Ehrenson, J. Am. Chem. Soc., 93, 4971 (1971).
9. A. Pullmann, A.M. Armbruster, Int. J. Quantum Chem., Symp., No. 8, 169(1974).
10. L. Radom, Aust. J. Chem., 28, 1(1975).
11. P.H. Owens, R.A. Wolf, A. Streitwieser, Tetrahedron Lett., 3385(1970).
12. W.J. Hehre, J.A. Pople, Tetrahedron Lett., 2959(1970).
13. A. Streitwieser, P.H. Owens, Tetrahedron Lett., 5221 (1973).

14. A. Streitwieser, P.H. Owens, R.A. Wolf, J.E. Williams,
J. Am. Chem. Soc., 96, 5448(1974).
15. W.L. Jorgensen, M.E. Cournoyer, J. Am. Chem. Soc.,
100, 5278(1978).
16. L. Radom, глава 8 в книге "Applications of Electronic
Structure Theory", vol.4., H.F.Schaefer III (Ed.),
Plenum Press, New York, London, 1977.
17. L. Radom, Aust. J. Chem., 29, 1635(1976).
18. L. Radom, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974. 403.
19. L. Radom, Aust. J. 27, 231(1974).
20. W.J. Hehre, W.A. Lathan, R. Ditchfield, M.D. Newton,
J.A. Pople, Gaussian 70, Program No. 236,
Quantum Chemistry Program Exchange, Bloomington,
Indiana.
21. K. Hiraoka, P.P.S. Saluja, P. Kebarle, Can. J. Chem.,
27, 2159(1979).
22. S. Forsén, B. Roos, Chem. Phys. Lett., 6, 128(1970).
23. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, этот журнал, в печати.
24. W.A. Lathan, L.A. Curtiss, W.J. Hehre, J.B. Lisle,
J.A. Pople, Progr. Phys. Org. Chem. 11. 175(1974)
25. P. Kollman and S. Rothenberg, J. Am. Chem. Soc., 99,
1333(1977).
26. P.A. Kollman, G.L. Kenyon, J. Am. Chem. Soc., 99,
1892(1977).
27. H. Uneyama, K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc., 98, 4400
(1976).
28. W.L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc., 100, 1057(1978).
29. W.J. Hehre, J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 94,
6901(1972).
30. W.J. Hehre, R.T. McIver, Jr., J.A. Pople, P.v.R.
Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 92, 7162(1974).

31. G. Kennister, A. Pross, L. Radom, R.W. Taft, J. Org. Chem., 45, 1056(1980).
32. A.C. Hopkinson, В КНИГЕ I.G. Csizmadia "Applications of MO theory in Organic Chemistry", Elsevier, New York, 1977, стр. 194.
33. Y.K. Lau, P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 98, (1976)
34. J.E. Del Bene, J. Am. Chem. Soc., 99, 3617(1977).
35. вычислено в настоящей работе.
36. Y.-C. Tse, M.D. Newton, S. Visheshvara, J.A. Pople, J. Am. Chem., Soc., 100, 4329(1978).
37. C.E. Doiron, F. Grein, T.B. McMahon, K. Vasudevan, Can. J. Chem., 57, 1751(1979), C.E. Doiron and T.B. McMahon, Inorg. Chem., 19, 3037 (1980).
38. W.R. Davidson, S. Meza-Hojer, and P. Kebarle, Can.J. Chem., 57, 3205(1979).
39. D.H. Aue, H.M. Webb, W.R. Davidson, M. Vidal, M.T. Bowers, H. Goldwhite, L.E. Vertal, J.E. Douglas, P.A. Kollman, G.L. Kenyon, J. Am. Chem. Soc., 102, 515(1980).
40. М.М. Карельсон, этот журнал, 17, 371 (1980).
41. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер, этот журнал, 17, 461(1980).
42. A.C. Hopkinson, M.H. Lien, K. Yates, P.G. Mezey, I.G. Csizmadia, J. Chem. Phys., 67, 517(1977).
43. Z. Karpas, F.S. Klein, Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys., 24, 137(1977).
44. D.P. Ridge, J. Am. Chem. Soc., 97, 5670(1975).
45. G.I. MacKay, R.S. Hemsworth, D.K. Bohme, Can. J. Chem. 54, 1624(1976).
46. J.E. Bartmess, J.A. Scott, R.T. McIver, Jr., J. Am. Chem. Soc., 101, 6046(1979).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
Том XVII. Вып. 4(64). Декабрь 1960.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202 400, г.Тарту, ул.Оликооли, 18.

Ответственный редактор В. Пальм.
Подписано к печати 2.09.1981.

МБ 03785.

Формат 30x42/4.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 9,77.

Учетно-издательских листов 9,30.

Печатных листов 10,50.

Тираж 400.

Заказ № 934.

Цена I руб. 40 коп.

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