

ISSN 0375-9520



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXV

ВЫП. 1(89)

Март 1988

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXV

ВЫП. I(89)

Март 1988

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

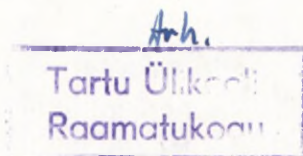
В.А. Палым (отв. редактор)

В.И. Минкин

А.Ф. Попов

И.А. Коппель

М.М. Карельсон



10394

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XXV. Вып. I (89). Март 1988.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.

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

Ответственный редактор В. Палым.

Подписано к печати 11.10.1988.

МБ 02876.

Формат 60х84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 6,74.

Печатных листов 7,25. Учетно-издательских листов 6,29.

Тираж 400.

Заказ № 810.

Цена I руб. 30 коп.

Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.

© Тартуский государственный университет, 1989

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

УДК 541.124+541.183

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА - ПРОСТЕЙШЕГО
РАДИКАЛА: КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Р.С. Асатрян

Армянский филиал Всесоюзного научно-исследовательского
института химических реактивов, особо чистых химических
веществ и реактивов для хроматографии, г. Ереван

Поступило 8 апреля 1987 г.

Рассмотрено современное состояние и перспективы
квантовохимических исследований механизмов радикальных
реакций на простейшем примере реакций атомарного водо-
рода с органическими соединениями.

1. ВВЕДЕНИЕ

Реакции атомарного водорода являются простыми прототи-
пами радикальных процессов, примыкающих ко многим областям
современной химии. Особое внимание к ним объясняется, с од-
ной стороны, простотой конфигурации моноводорода и широкой
вариацией энергетического спектра, а с другой стороны -
возможностью сопоставления различных изотопных вариантов
одних и тех же реакций для более полного понимания механиз-
ма протекающих процессов 1,2.

Квантовохимическое изучение механизмов этих реакций бе-
рет истоки из классических работ Гейтлера, Эйринга и др.^{3, 4}.
Наиболее достоверные и интересные результаты, однако,
получены в последние 10-15 лет. Причиной тому служит каче-
ственно новый уровень проводимых исследований, связанный с
развитием вычислительной техники и методологии квантовой
химии. В представленном обзоре сделана попытка иллюстриро-
вать современные достижения квантовой химии в исследовании
механизмов реакций моноводорода с органическими субстратами,
начиная от детальных расчетов поверхностей потенциальной
энергии (ППЭ) простых модельных систем и кончая полуколи-
чественными и качественными методами индексов реакционной
способности (ИРС).

В последнее время намечается тенденция ко все более интенсивному применению неэмпирических расчетных схем, так как они надежно контролируются и не содержат присущий полумпирическим методам элемент произвола. Однако, построение ППЭ этими методами связано с преодолением ряда технических трудностей. В первую очередь, с затратами больших (на 1-2 порядка) усилий, чем при расчете геометрии индивидуальных молекул: для отыскания седловой точки (переходного состояния - ПС) требуется пройти по пути минимальной энергии между локальными минимумами энергии, соответствующими равновесным состояниям реагентов и продуктов реакций, и/или минимизировать норму градиента в окрестности предполагаемой седловой точки. Эта процедура на уровне неэмпирических расчетов достаточно трудоемкая и требует больших затрат машинного времени и оправдана лишь при решении "небольшых" модельных задач. Второе осложняющее обстоятельство состоит в том, что надежные оценки энергии ПС могут быть получены лишь при учете корреляции электронов. В практических расчетах *ab initio*, как правило, геометрия седловой точки предварительно отскакивается в минимальном базисе, после чего геометрические и энергетические параметры ПС уточняются расширением базиса и/или включением корреляционных эффектов. В обзоре проведен детальный анализ подобных расчетов применительно к простым органическим и неорганическим системам, таким как $\text{H}+\text{CH}_4$, $\text{H}+\text{F}_2$, $\text{H}+\text{NH}_3$, $\text{H}+\text{NO}$, $\text{H}+\text{CH}_3\text{NH}_2$, и т.п., имеющих принципиальное значение для моделирования сложных химических и биологических реакций, изучение которых на том же уровне затруднительно.

На практике, зачастую, применяются более экономичные, но менее надежные, полумпирические методы, поэтому в обзор включен также анализ применимости этих методов к обсуждаемым задачам. Кроме того, особое внимание уделено последним достижениям индексного подхода, так как для повседневной химической практики простые качественные подходы наиболее привлекательны.

II. МЕТОДЫ РАСЧЕТА РАДИКАЛЬНЫХ СИСТЕМ

В расчетах электронных характеристик радикалов обычно используется приближение Хартри-Фока ⁵. Многоэлектронная волновая функция Ψ системы, включающей ($N=N^\alpha + N^\beta$) электронов со спинами α и β , аппроксимируется антисимметризованным произведением одноэлектронных функций $\varphi_i^\alpha, \varphi_j^\beta$ - молекулярных спин-орбиталей (МО)

$$\Psi = A \det | \varphi_1^\beta \dots \varphi_i^\beta \varphi_1^\alpha \dots \varphi_j^\alpha | \quad (1)$$

Значение коэффициента A определяется условием нормировки Ψ к единице.

Молекулярные орбитали φ_i ищутся в виде линейной комбинации атомных орбиталей χ_μ - ЛКАО

$$\varphi_i^x = \sum_\mu c_{\mu i}^x \chi_\mu \quad ; \quad x = \alpha, \beta$$

где $c_{\mu i}^x$ - искомые коэффициенты разложения. Для определения последних исходят из вариационного принципа с минимизацией полной электронной энергии E , что, в конечном счете, сводится к решению уравнений Хартри-Фока-Рундана ⁶.

$$\sum_\mu (F_{\mu\mu}^x - \varepsilon_i s_{\mu\mu}) c_{\mu i}^x = 0 \quad ; \quad i = 1, 2 \dots N \quad (2)$$

Решение нелинейного алгебраического уравнения (2) методом итераций (метод самосогласованного поля - ССП) дает набор коэффициентов $c_{\mu i}^x$ и энергий одноэлектронных МО ε_i . $s_{\mu\mu}$ представляет собой матрицу перекрывания АО χ_μ и χ_ν .

Для расчета систем с незамкнутыми электронными оболочками часто применяется вариант однодетерминантной волновой функции, в котором используются разные пространственные части для спин-орбиталей φ_i^α и φ_i^β . Независимое варьирование этих орбиталей путем решения системы уравнений (2) с $x = \alpha$ и β приводит к приближению неограниченного метода Хартри-Фока (НХФ).

Наряду с методом НХФ в расчетах радикалов широко используются симметрично-ограниченный метод Хартри-Фока (ОХФ) ⁶ и полуэлектронный метод Дьюара ⁸. Заселенные МО в этих методах разделяются на две группы, соответствующие закрытым (дважды заполненным) и открытым электронным оболочкам. При

расчетах методом ОХФ уравнения типа (2) включают недиагональные лагранжевы множители, связывающие закрытую и открытую оболочки, что усложняет их решение и возникают трудности, характерные для процесса ССП (см., например,⁹). В полуэлектронном методе Дьюара молекулярные орбитали выбираются путем минимизации выражения $E + I/4(\mu\mu|\mu\mu)$, где $(\mu\mu|\mu\mu)$ – кулоновский интеграл для однократно занятой МО. Расчеты для конкретных радикальных и триплетных систем показали Ю, II, что метод НХФ и полуэлектронный метод дают близкие результаты.

Основная трудность, определяющая необходимое для расчета время работы ЭВМ и, следовательно, стоимость расчета, связана с вычислением многоцентровых интегралов $(\mu\nu|\lambda\sigma)$. Их общее число в зависимости от размера базиса N оценивается как $\sim N^4/4$. Проблеме выбора оптимального базиса посвящены работы¹²⁻¹⁵.

Вышеуказанные методы (неэмпирические или *ab initio*) хорошо передают свойства молекул, зависящие от зарядового распределения – равновесные расстояния, дипольные и квадрупольные моменты и т.п.. Однако, будучи по своей природе одночастичным приближением, метод Хартри-Фока неудовлетворительно передает энергетические характеристики систем. Хотя относительная ошибка в расчете полной энергии составляет всего несколько процентов, по величине она сравнима с энергией диссоциации связей в молекуле. Явное пренебрежение кулоновским взаимодействием электронов с противоположно направленными спинами приводит к так называемым "корреляционным" ошибкам. К настоящему времени разработано большое количество различных способов учета энергии электронной корреляции; их обзор можно найти в^{13, 15-16}.

В неэмпирических расчетах реакций моноводорода обычно проводится широкий учет конфигурационного взаимодействия (КВ). Полная волновая функция ищется в виде линейной комбинации антисимметризованных произведений слетеровских детерминантов

$$\Phi = \sum_k c_k \Psi(k) \quad (3)$$

В качестве волновых функций $\Psi(k)$ обычно используются решения уравнений (2) для виртуальных орбиталей. Так как конфигурационный ряд является сходящимся, расчет тем точнее, чем больше конфигураций принимается в расчете. Сходимость резко улучшается при одновременном варьировании орбиталей и коэффициентов C_k в конфигурационном ряду (3) – метод многоконфигурационного ССП.

Существуют различные способы выбора наиболее существенных конфигураций в методе КВ¹⁹⁻²⁴. Так как большую часть энергии корреляции электронов составляют парные корреляции²¹, то в ряде случаев многоэлектронную волновую функцию удобно построить из двухэлектронных функций – геминалей. В²² использованы сгруппированные парные конфигурационные функции (PAIR---CI), каждая из которых включает перестановку в определенной паре занятых спин-орбиталей. Коэффициенты перед этими перестановочными детерминантами фиксируются при значениях, найденных по теории возмущений. Для оценки вклада различных конфигураций в^{19,20} также использована теория возмущений. Наряду с вышеупомянутыми версиями метода КВ для изучения реакций атомарного водорода применялось также приближение связанных электронных пар с использованием парных натуральных орбиталей РМО-СВРА²⁵⁻²⁷. Обзор по теории электронных пар, применяемых для расчета корреляционной энергии можно найти в²⁸. В ряде случаев расчеты КВ основываются на орбиталях, полученных в рамках обобщенного метода строго ортогонализованных валентных связей POL - CI(SOGVB)^{29,30}. Последний по своей сути во многом близок методу МО. Его достоинством является учет внутривалентной корреляции, что как мы увидим далее дает возможность корректно рассматривать реакции атома водорода.

Для изучения реакционной способности практически важных химических и биологических систем зачастую применяются приближенные полумэмпирические методы, среди которых наибольшей популярностью пользуются методы нулевого дифференциального перекрывания (СНП); см., например,³¹⁻³⁴. Не останавливаясь подробно на деталях этих методов отметим, что они, в основном, отличаются степенью учета интегралов взаимодействия

и способом введения эмпирических параметров. В методах ППДП (полного пренебрежения дифференциальным перекрытием) учитываются интегралы типа $(\mu_A | \lambda_A)$, а в схеме ЧПДП (частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием) включаются дополнительно одноцентровые интегралы $(\mu_A | \lambda_A)$, что позволяет учесть спиновую поляризацию электронов, необходимую при изучении радикальных систем.

Для изучения поверхностей потенциальной энергии, в частности для радикальных реакций, широко применяются разработанные Дьявором и сотрудниками методы МЧПДП (модифицированный ЧПДП) ³⁵⁻³⁷ и МЧДП (модифицированное пренебрежение двухатомным перекрытием) ^{36,38}. Параметризация в этих методах разрабатывалась с такой целью, чтобы как можно точнее вычислять максимальное число физических свойств. В результате эти методы успешно применяются для определения теплот образования, потенциалов ионизации, стабильности свободных радикалов и теплот реакций.

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

I. Методы исследования ППЭ

Прежде чем перейти к обсуждению результатов конкретных работ по исследованию ППЭ реакций моноводорода, проведем небольшой обзор по современному состоянию методов поиска стационарных точек многомерных поверхностей потенциальной энергии.

Поверхность потенциальной энергии $V(q_1)$ представляет собой функцию $3N$ ядерных координат или $(3N-6)$ степеней свободы. Исходные соединения и продукты реакции соответствуют локальным минимумам этой функции. Кроме того, локальные минимумы этой функции могут отвечать продуктам, образующимся при других направлениях реакции, а также интермедиатам. Глобальному минимуму соответствует наиболее устойчивая конфигурация.

Локальные минимумы на ППЭ характеризуются тем, что первые производные энергии от всех внутренних координат равны

нулю, в то время как кривизна поверхности $F_{ij} = (\partial^2 E / \partial x_i \partial x_j)$ положительна вдоль любого направления. Переходному состоянию на ППЭ соответствует седловая точка, для которой выполняется условие минимакса. Для нахождения стационарных точек на ППЭ реакций моноводорода чаще всего использовались методы переменной метрики ³⁹⁻⁴¹. Эти методы позволяют находить улучшенную геометрию X^{n+1} по данным об исходной системе X^n с помощью рекуррентного соотношения.

$$X^{n+1} = X^n - A^n g^n,$$

где g^n — градиент энергии. Методы переменной метрики отличаются друг от друга способом определения скалярной величины α_n и симметричной матрицы A^n . Авторами ⁴¹ сформулирован ряд условий, которым должна удовлетворять точка q , соответствующая ПС, а также разработан алгоритм, позволяющий достаточно точно локализовать положение седловой точки и одновременно определить, соответствует ли она переходному состоянию или является локальным минимумом. В качестве предполагаемой координаты реакции авторы ⁴¹ предложили использовать длину рвущейся связи или изменение величины угла, характерного для данной реакции. Другой способ предложен в ^{42,43}. Это, так называемые, "линейные внутренние координатные пути", задаваемые набором внутренних координат

$$q(\lambda) = q^P - \lambda(q^{n^P} - q^P)$$

При линейном изменении параметра λ от нуля до единицы координаты линейно изменяются от значения q^P , присущего реагенту, до значения q^{n^P} , присущего продукту. Для этого пути вычисляются энергия и норма ее градиента G , которые, соответственно, исследуются на минимум и максимум. Положение двойного минимума для G , когда эта величина равна нулю одновременно при переходе со стороны реагента и со стороны продукта, используется в качестве исходной оценки геометрии в процедуре минимизации по методу наименьших квадратов. Вышеизложенная идея получила развитие в работах Липскома с сотр. ⁴⁴, которые использовали декартовы координаты, избегая, при этом, расчета градиентов. В ⁴⁵ предложено псев-

докинетическое определение координаты реакции, использованием пути наименьшего движения. При этом, в качестве координаты реакции выбирается не длина рвущейся связи, а расстояние между центрами тяжести фрагментов. В ⁴⁶ авторами предложен алгоритм поиска стационарных точек ППЭ, основанный на параболической аппроксимации участков поверхности с явным вычислением градиента и гессиана. Для расчетов *ab initio* аналитическая процедура реализована в ⁴⁷. Аналитический расчет силовых постоянных для волновой функции МК ССП выполнен авторами ⁴⁸.

Вышеописанные процедуры, в основном, применяются для полуэмпирических методов расчета. В связи с этим, возникает ряд методологических проблем. На конкретных примерах они будут рассмотрены в следующем разделе. Отметим только некоторые затруднения, возникающие при выборе метода расчета открытой оболочки. Напомним, что в формализме "половинок электрона" МО выбираются минимизацией величины $E + I/4 (\mu_1 \mu_2)$, а не полной электронной энергии E ⁷. МО, найденные таким образом, не идентичны МО, полученным при минимизации E и, следовательно, не инвариантны к малым изменениям геометрии. Исходя из этого, возникает необходимость проведения полных ССП расчетов для каждой точки ППЭ, что увеличивает расход машинного времени. Во избежание этого можно было бы применить формализм НХФ (см., например, ⁴⁹⁻⁵¹), что дало бы возможность легко рассчитывать производные энергии. Однако, в данном случае время расчета увеличилось бы еще больше за счет удвоения диагонализующихся матриц (для α и β электронов). Кроме того, волновая функция НХФ подхода не является собственной функцией квадрата полного спина $\hat{S}^2$, а применение операторов проектирования, позволяющих удалить из $\Psi^{\text{НХФ}}$ примесные компоненты с более высокой мультиплетностью, достаточно трудоемко и требует больших затрат машинного времени. Таким образом, во многих случаях оптимальным является сочетание этих двух методов. Большое количество расчетов по полужелатонному методу показывает, что рассчитанные для радикалов теплоты образования находятся в хорошем согласии с экспериментом (см., в частности, ^{10,11}).

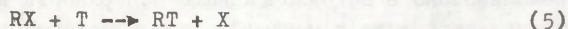
2. Основные механизмы реакций моноводорода.

Реакции моноводорода (Т) с полифункциональными органическими соединениями можно представить следующими основными схемами.

1. Реакция отрыва функциональной группы Х или атома Н



2. Замещение указанной группы с инверсией конфигурации или с сохранением симметрии атакующего центра

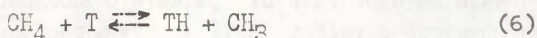


3. Присоединение к ненасыщенной связи

А. Реакции Н-отрыва.

С теоретической и экспериментальной точек зрения наиболее изученной органической системой является реакция $T + CH_4$; ее рассмотрение позволяет сравнивать не только адекватность различных квантовохимических подходов, но и служит наглядным примером стереохимической реализации ПС различной структуры, поэтому целесообразно на этом примере остановиться более подробно.

Система включает обратимую реакцию



и реакцию обмена



Согласно экспериментальным данным, реакция (6) экзотермична ($\Delta Q = -0,3$ ккал/моль) и идет с энергией активации E_a , которая по данным различных авторов оценивается от 4,5 до 12 ккал/моль⁵²⁻⁵⁴ в зависимости от условий эксперимента.

Теплонейтральная реакция обмена протекает с "горячими" атомами и может служить моделью для широкого круга реакций таких атомов. Порог реакции фотолитически генерированных "горячих" атомов трития в системе $T + C_2D_4$ оценен равным 35-40 ккал/моль⁵⁵.

В табл. 1 и 2 собраны результаты расчетов ППЭ реакции (6) в рамках различных полуэмпирических и неэмпирических методов⁵⁶. Во всех обсуждаемых нами работах принята одинако-

вая модель аксиальной атаки (а) (см. рис.), впервые примененная Эйрингом и сотр. ⁴. Предполагается, что атом водорода (Т) приближается коллинеарно к одной из связей С - Н метана с сохранением симметрии O_{3v} по пути реакции. Из данных, указанных таблиц видно, что практически все полуэмпирические методы предсказывают наличие минимума потенциальной энергии на $III\bar{E}$, в то время как по предсказаниям многочисленных *ab initio* расчетов на $III\bar{E}$ существует единственная седловая точка, соответствующая переходному состоянию реакции. ПС при этом локализовано в выходном канале поверхности и его геометрическая структура в меньшей степени зависит от выбранного базиса и учета корреляционных эффектов, чем величина барьера. Так, например, учет даже ограниченного КВ (692 конфигурации) в методе ОХФ ⁶⁰ приводит к резкому уменьшению высоты барьера (почти вдвое). Снятие ограничения по спине (метод НХФ ⁶¹) также, как и следовало ожидать из-за частичного учета корреляции, уменьшает высоту барьера (на ~ 9 ккал/моль по сравнению с расчетами ОХФ в том же базисе ⁶⁰). Учет $2p$ - поляризационных функций водорода и $3d$ - углерода не приводит к существенному улучшению результатов (изменение составляет лишь 0,8 ккал/моль; см. табл. 2). Любопытно, что проведенные методом PAIR-CI расчеты с включением поляризационных функций с учетом $I827I$ возбужденных конфигураций ⁶² приводит к неожиданно малому изменению результатов расчета методом ОХФ-КВ ⁶⁰. Очевидно, спин-поляризационные эффекты, которые непосредственно учитываются в приближении НХФ также хорошо описываются с помощью ОХФ-КВ с одно- и двукратно возбужденными конфигурациями. Как видно из табл. 2, наилучшее согласие с экспериментом имеет место в расчетах ³⁰, где был применен обобщенный метод валентных схем с учетом поляризационных функций и корреляции электронов POL-CI(SOGVB). В этой работе был использован достаточно гибкий базис (см. табл. 2), а также учтена внутривалентная корреляция, что делает полученные результаты достаточно корректными. Ошибка метода POL-CI для системы CH_5 из сравнения с реперной реакцией $H+H_2$, изученной в пределах хартри-оковского базиса, авторами ⁶² оценивается порядка 3,4 ккал/моль.

ТАБЛИЦА I
Характеристики стационарных точек на ППЭ реакции (6).
Полуэмпирические расчеты^x

Метод	Структурные параметры					$\frac{\Delta Q}{\text{моль}}$	Ссылки
	$\frac{\Delta E_{xx}}{\text{ккал моль}}$	R_{TH} Å	R_{CH} Å	R_{CH_3} Å	θ град		
Метод Эйринга	9,5	1,40	1,17	1,09	105,0	-7,4	4
	-7,6	0,95	1,22	-	-	-	
	6,0	0,80	1,55	-	-	-	
Модиф. метод	8,1	1,40	1,20	-	109,5	-5,3	53
Эйринга ^{xxx}	-4,0	0,80	1,30	-	-	-	
ППДП/БУ-НХФ	-13,0	0,50	1,10	1,09	109,47	-	59
ЧПДП-НХФ	75,0	0,91	1,56	1,09	109,47	-15,7	59
ППДП/2	-12,3	0,70	1,13	1,12	109,9	-44,0	57
МЧПДП/3	2,25	1,40	1,12	1,10	108,7	-2,4	56
	-2,21	0,87	1,22	1,10	106,98		
	-0,2	0,76	1,69	1,09	101,15		
ЧПДП-НХФ ^{xxxx}	-8,3	1,2	1,11	1,10	108,5		56
ППДП/2-НХФ ^{xxxx}	-8,7	-	-	-	-		56

x - обозначения см. на рис., а.

xx - ΔE - относительные энергии стационарных точек. Отрицательный барьер указывает на стабильный интермедиат.

xxx - использован аналогичный метод с изменением параметра D в уравнении Морзе

xxxx - пересчет минимального энергетического пути (МЭП), полученного методом МЧПДП/3⁵⁶.

ТАБЛИЦА 2

Характеристики стационарных точек ППЭ реакции (6).

Неэмпирические расчеты

Метод, базис	Структурные параметры					ΔQ , ккал/моль	Ссылки
	ΔE ккал/моль	R_{TH} А	R_{CH} А	R_{CH_3} А	θ град		
ОХФ-ФСТ-3ГФ	37,5	0,87	1,37	1,08	109,5	14,0	60
ОХФ-ФСТ-4-3ГФ	35,2	0,86	1,42	-	-	6,71	60
ОХФ-ФСТ-4-3ГФ +КВ	18,0	0,95	1,48	-	-	2,11	60
НХФ-ФСТ-4-3ГФ	25,0	0,93	1,38	1,077	103,6	4,5	61
НХФ-ФСТ-4-3ГФ +2p ^H +3 c	24,2	0,83	1,22	1,10	-	3,2	61
НХФ-3ГФ ^x	25,8	0,87	1,22	1,10	106,9	-	56
НХФ-ФСТ-4-3ГФ ^x	26,6	-	-	-	-	4,5	56
НХФ-ФСТ-6-3ГФ ^x	26,6	-	-	-	-	3,3	56
PAIR - CI	17,7	0,90	1,38	-	103,5	3,3	52
НХФ-(10s5pId/ 5sIp)/ 5s2pId/ 2sIp + КВ	17,7	-	-	-	-	3,1	62
НХФ-ФСТ-6-3ГФ	24,74	0,934	1,363	1,077	104,3	3,32	66
НХФ-КВ(CIPSI - INO)	16,19	-	-	-	-	-0,10	66
POI-CI(9s5p/4s) 3s2p/2s (SOGVB)	18,7	0,92	1,48	1,08	102,8	6,8	30
(9s5pId/8sIp)/ 3s2pId/2sIp	16,2	0,92	1,47	-	102,4	5,3	30
(11s6p2d/5sIp)/ 4s3p2d/3s3p	15,9	-	-	-	-	5,2	30
Эмпирич. ^{xx}	16,9	0,91	1,84				63
Модиф. ЛЭПС ^{xx}	5,6	0,74	1,60				64

x - пересчет МЭП, полученного методом МЧПД/З

xx - динамические расчеты с использованием ППЭ

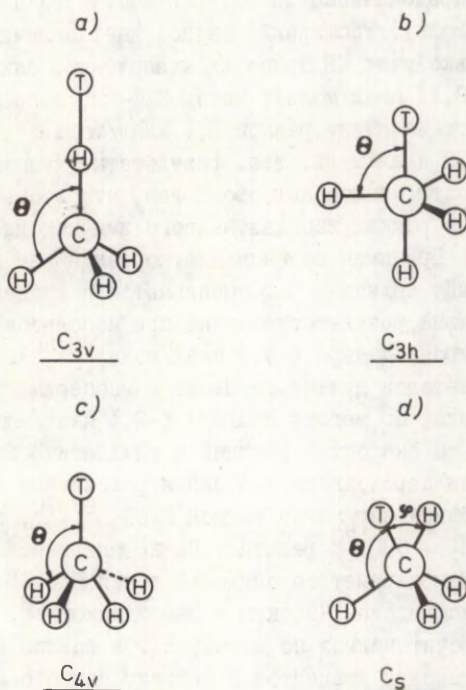


Рисунок. Геометрия комплексов CH_4T : а - модель аксиального отрыва атома Н, б - ПС реакции с инверсией, в - ПС псевдowращения, г - ПС реакции с сохранением конфигурации.

Что касается рассчитанных энергий изолированных реагентов, ответственных за значения термодинамических параметров, то оказывается, что они в значительной степени зависят от качества базисного набора. Так, в минимальном базисе ОХФ расчеты ⁶⁰ предсказывают эндотермичность реакции ($\Delta Q = 14,01$ ккал/моль). Расширение базиса дает величину 6,79 ккал/моль, и только учет КВ приводит к значению, близкому к эксперименту (2,11 ккал/моль). Метод НХФ-КВ, вопреки ожиданиям, оценивает эту величину равной 3,1 ккал/моль ⁶², а метод PAIR-CI - 3,3 ккал/моль, т.е. результаты ухудшаются. Авторы ⁶², в частности, связывают это с тем, что геометрические параметры CH_3 в рамках использованного ими метода оцениваются неадекватно. Принимая во внимание коррекцию на энергии нулевых колебаний, величина ΔQ оценивается в пределах 1,5 ккал/моль. Наилучший результат получен при использовании итеративной схемы Гурона-Мальре (-0,1 ккал/моль ^{65,66}). Среди полумпирических методов лучшее согласие с экспериментом наблюдается в расчетах по методу МЧДП/3 (-2,4 ккал/моль ⁵⁶).

Константы скоростей реакций и адиабатические пороги в рамках теории переходного состояния рассчитаны как для различных изотопных вариантов прямой $\text{H} + \text{CH}_4$ ⁶⁷⁻⁷⁰, так и для обратной - $\text{H}_2 + \text{CH}_3$ ⁷⁰ реакций. На неэмпирическом уровне с использованием параметров седловой точки НХФ-КВ ⁶² этот вопрос был исследован Чарским и Заградником ⁶⁸. Силовые постоянные рассчитывались по методу НХФ в базисе 4-31 G. Функции распределения реагентов и активированного комплекса определялись по статистическим весам основных состояний этих систем. Определением этому служило то, что наимизшее возбужденное состояние структуры $\text{C}_{3v} - \text{HC}$ реакции (5), определенное методом МЧДП/С ⁶⁸, имеет достаточно высокую энергию по отношению к основному состоянию. Хорошее согласие между теоретически и экспериментально определенными константами скоростей реакции (6) наблюдалось в интервале больших температур реакции.

Траекторные расчеты на различных МЧЗ выполнены в ^{63,64}. Анализ этих данных, а также результаты непосредственных рас-

четов констант скоростей для IIIЭ POI-CI(SOGVB) приведены в ⁷⁰.

Если при высоких температурах рассчитанная в ⁶⁸ константа скорости согласуется с экспериментом, то для комнатной температуры эта величина переоценивается в 30 раз. Учет туннельной поправки ⁷¹ по методу Якубеца ⁷² уменьшает расхождение до 5 раз. Переоценка E_a в расчетах НХФ-КВ на I - 2 ккал/моль, по мнению автора ⁷¹, является причиной оставшегося расхождения. В расчетах предэкспоненциального фактора в ⁷⁰ частоты нормальных колебаний были вычислены в гармоническом приближении и туннельные поправки учтены по Вигнеру ⁷³. При сопоставлении температурной зависимости рассчитанных констант скоростей с экспериментом сделано заключение, что оптимальное значение E_a , обеспечивающее лучшее согласие с экспериментом является 12,5 ккал/моль.

При рассмотрении различных изотопных вариантов реакции (6), в частности, получено, что Н-отрыв доминирует по отношению к D - отрыву в реакциях $H + CH_3D$ и $H + CH_2D_2$ ⁷⁰, но для реакции $H + CHD_3$ при 700°K соответствующие константы скоростей K_H и K_D равны между собой, тогда как при температурах ниже 700°K $K_H > K_D$, а выше 700°K - $K_H < K_D$.

Имеются определенные успехи и в изучении реакции моноводорода с более сложными органическими соединениями. Тенденция изменения характеристик ПС в ряду замещенных метана изучена в ряде работ ^{56,74-76}. Исследования IIIЭ, в основном, проведено в рамках полумпирического метода МЧДП/Э полной оптимизацией геометрических параметров в сочетании с ограниченным числом неэмпирических расчетов НХФ в различных базах. В согласии с расчетами *ab initio*, метод МЧДП/Э для реакции Н-отрыва во всех рассматриваемых случаях, за исключением системы $H + CH_4$, предсказывает наличие единственной седловой точки, соответствующей переходному состоянию (см. табл. 3,4). Данные таблиц указывают на принципиальное согласие рассматриваемых методов по отношению к локализации ПС - в обоих случаях ПС локализованы во входном канале реакции. Этот вывод согласуется также с эмпирическим принципом Хэммонда ⁷⁷, в соответствии с которым барьер экзотер-

ТАБЛИЦА 3

Характеристики ПС реакции $RH + T \rightarrow R + HT$, рассчитанные методом МЧДП/З⁷⁶.

R	E_a ккал моль	ΔQ ккал моль	Δr_{AH} А	Δr_{TH} А	q_A е	q_H е	q_T е
CH ₃	2,25	2,4	0,03	0,73	0,046	0,030	0,070
HOOC-CH ₂	4,92	11,4	0,04	0,63	0,063	0,073	-0,072
H ₂ N-CH ₂	5,24	28,5	0,06	0,71	0,199	-0,002	-0,112
H ₂ N-CH HOOC	9,27	41,6	0,09	0,59	0,075	0,048	-0,120
H ₃ N ⁺ -CH OOC	9,44	27,6	0,05	0,66	-0,091	0,059	-0,134
H ₃ C-NH	7,09	10,8	0,02	0,56	-0,124	0,108	-0,116
H ₃ C-COO	25,03	-11,1	0,44	0,06	-0,481	0,111	-0,052

$x - \Delta r_{AH} = r_{AH}^{PS} - r_{AH}^O$, где А - центральный атом, связанный с реагирующим атомом водорода. Заряды на атомах обозначены символами q_A , q_H и q_T

ТАБЛИЦА 4

Характеристики ПС реакции Н-отрыва, рассчитанные неэмпирически с использованием минимального энергетического пути, полученного методом МЧДП/З.⁷⁶

R	ΔE ккал моль	ΔQ ккал моль	r_{AH} А	r_{TH} А	q_A е	q_H е	q_T е
CH ₃ ^x	26,9	-3,2	0,12	0,12	-0,494	-0,037	-0,011
H ₂ N-CH ₂ ^x	8,6	-3,6	0,06	0,02	-0,070	0,310	-0,003
HOOC-CH ₂	49,0	-19,1	0,03	0,02	0,060	0,006	0,025

x - базис ФСТ-4-31ГФ

xx - базис ФСТ-31ГФ

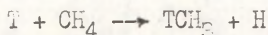
мической реакции сдвину́т по координате в сторону реагентов. Таким образом, ошибки в параметризации метода МЧДП/З - в частности, сродство к электрону в этом методе переоценивается, заметны лишь для "небольших" систем типа $\text{H} + \text{CH}_4$ ⁵⁶ и $\text{H}^- + \text{CH}_4$ ⁷⁸. Однако, при переходе к более сложным системам (своеобразное расширение базиса) ошибки становятся менее заметными и исчезают лишние стационарные точки на ППЭ^{74,78}. Анализ изменения электронной структуры реакционных центров в ряду замещенных метана указывает на отсутствие определенной корреляции с величинами Δq ⁷⁶ - электронные характеристики, как и следовало ожидать, не являются промежуточными для этих систем. Причина заключается в появлении эффектов поляризации ПС, что наиболее заметно для реакции аминопроизводных. Увеличение полярности ПС, обеспечивающее появление кулоновских дальнедействующих сил, приводит к понижению барьера и сдвига ПС в сторону реагентов. Рассчитанные методом МЧДП/З характеристики молекулярной и цвиттер-ионной форм глицина⁷⁶ несущественно отличаются (табл. 3). Этот вывод важен тем, что закладывает определенную базу для перенесения структуры ПС из расчетов молекулярных модельных систем на более сложные биполярные биологически важные системы, в частности, при расчете динамических индексов реакционной способности⁷⁹ (см. раздел У данного обзора).

Необходимо отметить, что метод МЧДП/З достаточно хорошо передает энергетические профили реакций отрыва атомов Н, непосредственно связанных с гетероатомами (N - Н, О - Н). Наличие высокого барьера Н-отрыва карбоксильной группы (25 ккал/моль⁷⁶) предполагает малую скорость такой реакции по сравнению с отрывом атома Н группы CH_3 . Любопытно, что геометрия ПС ближе к результатам неэмпирических расчетов⁵⁶ реакции Н-отрыва в метане (табл. 2,3). В то же время, аналогичная реакция аминогруппы требует преодоления значительно меньшего барьера активации (7,09 ккал/моль⁷⁴). Среднее значение E_a для процесса отрыва водородных атомов метильной и аминогрупп находится в хорошем согласии с экспериментом (5,3 ккал/моль⁸⁰, $0,1 \pm 0,8$ ккал/моль⁸¹). В недавно проведенных неэмпирических расчетах⁸² величина аналогичного

барьера в реакции $\text{H} + \text{NH}_3$, в рамках метода POL-
 CI/6-31G, оценена равной 13,6 ккал/моль⁷⁴, что согласуется с
 упомянутыми полуэмпирическими данными для метиламина, тем
 более, что структуры ПС очень близки; см. табл. 5, где приве-
 дены также структурные параметры ПС реакций $\text{H} + \text{H}_2$, $\text{CH}_4 + \text{H}$,
 $\text{NH}_3 + \text{H}$, $\text{PH}_3 + \text{H}$ ⁸². Величины барьеров реакций $\text{H} + \text{SiH}_4$ и
 $\text{H} + \text{PH}_3$, полученные в рамках вышеуказанного неэмпирического
 метода, равны, соответственно, 5,3 и 1,6 ккал/моль.

Б. Замещение в модельной системе $\text{H} + \text{CH}_4$

Со стереохимической точки зрения система $\text{H} + \text{CH}_4$ инте-
 ресна также тем, что в ней могут реализоваться ПС принципи-
 ально различных структур – обладающих высокой симметрией,
 соответствующих различным каналам реакций. В этой связи
 данный вопрос подробно рассматривался в ряде работ как с
 экспериментальной⁸³, так и с теоретической^{30,56,60-62} то-
 чек зрения. Наиболее общий стереохимический вывод, основан-
 ный на экспериментах с замещенными метана⁸³ заключается в
 том, что реакция



протекает с преимущественным сохранением тетраэдрической
 конфигурации, а не по механизму вальденовской инверсии, как
 это происходит в реакциях нуклеофильного замещения⁸⁴.

Возможными стационарными точками реакции (7) являются
 структуры CH_5 симметрии D_{3h} (механизм вальденовской инвер-
 сии), C_{4v} (механизм сохранения конфигурации через псевдо-
 вращения – см. ниже) и C_3 (сохранение конфигурации в ходе
 прямого вытеснения), приведенные на рис., б-г.

Структура D_{3h} , реализующаяся при атаке с тыльной сто-
 роны третиюю одной из C-H связей метана, изучена еще Эйрин-
 гом в рамках предложенного им полуэмпирического метода⁴.
 Примечательно, что высота барьера оценена равной 37 ккал/
 моль, что находится в хорошем согласии с позже полученным
 экспериментальным значением порога этой реакции (35-40
 ккал/моль⁵⁵). Однако, как отмечено выше, реакция обмена про-
 исходит, в основном, с сохранением конфигурации. Поэтому, в

ТАБЛИЦА 5

Характеристики ПС реакции $\text{XH}_{n+1} + \text{H} \rightarrow \text{XH}_n + \text{H}_2$.
 ΔE рассчитаны методом POL-CI/6-31ГФ + $\text{P}^{\text{X}} 82$

XH	ΔE ккал моль	$R_{\text{HH}}, \text{\AA}$	$R_{\text{XH}}, \text{\AA}$	Примечания
H_2	13,2	0,930	0,930	
CH_4	17,6	0,924	1,862	$\Theta = 104,2$, $R_{\text{CH}_3} = 1,079$
SiH_4	5,3	1,041	1,685	
NH_3	13,6	0,967	1,232	$\text{NHN} = 162^\circ$, $\text{HNN} = 102^\circ, 6$
PH_3	1,6	1,534	1,178	$\text{PHN} = 172^\circ$, $\text{HPN} = 93^\circ, 5$

x - поляризующие функции

ТАБЛИЦА 6

Характеристики стационарных точек ППЭ реакции (7).
 Структура симметрии D_{3h}^{x}

М е т о д	$R_{\text{TC}}, \text{\AA}$	$R_{\text{CH}}, \text{\AA}$	ΔE , ккал моль	Ссылки
ОХФ-ФСТ-31ГФ	1,320	1,094	82,6	60
ОХФ-ФСТ-4-31ГФ	1,349	1,086	63,7	60
ОХФ-КВ	-	-	41,7	60
НХФ-ФСТ-4-31ГФ + $2p^{\text{H}}$ + $3d^{\text{C}}$	1,452	1,074	54,6	61
	1,401	1,077	54,3	61
	-	-	54,9	61
НХФ-КВ	1,360	1,100	42,8	62
PNO-СЕРА	1,360	1,090	41,6	26
POL-CI(9s5p/4d)/ 3s2p/2s	1,440	1,080	41,5	30
(9s5pId/4sIp)/ 3s2pId/2sIp	1,410	1,080	37,6	30
(11s6p2d/5sIp)/ 4s3d2d/3s3p	-	-	36,9	30
ПППП/2	1,119	1,140	-31,5	57
МЧППП/3	1,170	1,120	0,6	56

x - обозначения см. на рис.

ТАБЛИЦА 6

Продолжение. Структуры симметрии C_s и C_{4v}

Метод	$R_{ТС}$ А	$R_{СН}$ А	θ^* град	φ^* град	ΔE <u>ккал</u> моль	Ссылка
Ст р у к т у р а C_s						
ОХФ-ФСТ-3ПФ	1,322	1,088	109,47	72,4	109,2	60
ОХФ-ФСТ-4-3ПФ	1,822	-	-	-	86,6	60
ОХФ-КВ	1,360	-	-	71,2	64,2	60
НХФ-ФСТ-4-3ПФ	1,878	1,092	105,1	72,6	77,1	61
+ $2p^H$	1,817	1,100	104,1	73,7	74,6	61
МЧПД/3	1,851	1,859	103,2	23,0	1,6	56
ПЧПД/2	1,210	1,138	105,1	67,7	-28,7	57
Ст р у к т у р а C_{4v}						
ОХФ-ФСТ-3ПФ	1,088	1,090	103,0	-	112,0	60
НХФ-ФСТ-4-3ПФ	1,198	1,081	86,2	-	74,7	61
+ $2p^H$	1,187	1,083	86,0	-	71,8	61
МЧПД/3	1,110	1,151	108,6	-	0,7	56
ПЧПД/2	1,125	1,172	83,6	-	-31,4	57

х - обозначения см. на рис.

дальнейшем были предприняты расчеты вышеупомянутых структур – предполагаемых седловых точек ИПЭ, выбранных по аналогии с расчетами CH_5^+ и CH_5^- ⁸⁵⁻⁸⁹. В табл. 6 приведены результаты этих расчетов, полученные различными методами. Детальные неэмпирические расчеты показывают, что все симметричные структуры CH_5 находятся по энергии намного выше реагентов, причем во всех случаях предпочтительней на 20 ккал/моль является структура D_{3h} , т.е. наиболее вероятным процессом является вальденовское обращение, что противоречит вышеуказанному эксперименту. Этот вывод подтвержден также анализом нормальных колебаний оптимизированной структуры D_{3h} , рассчитанной в рамках метода НХФ ⁶¹, из которого следует, что все силовые постоянные, за исключением тех, которые соответствуют колебаниям, содействующим по инверсии, положительны и частоты мнимы, как этого следовало ожидать, если бы ПС симметрии D_{3h} было локальным максимумом.

Что касается двух остальных структур (C_{4v} и C_s), то в рамках метода НХФ ⁶¹ энергия этих конформеров примерно одинакова C_4 стабильнее на ~ 3 ккал/моль, в противоположность результатам расчета по методу ОХФ ⁶⁰, где наблюдается большая стабильность структуры C_s (табл. 6).

Из данных табл. 6 видна также относительная индифферентность геометрии седловых точек к выбранному базису. В то же время, как и в случае реакции (6), высота барьера чувствительна как к базису, так и к способу учета электронной корреляции. Интересно отметить, что методы ОХФ-КВ ⁶⁰ и НХФ-КВ ⁶² дают близкие значения барьеров инверсии, в то же время, без учета КВ эта разница составляет 9 ккал/моль, что авторами ⁶² связывается с важностью учета эффектов спиновой поляризации при расчетах подобных структур. Включение 2p- и 3d-поляризационных функций на атомах Н и С в волновую функцию НХФ почти не меняет энергию структур симметрии D_{3h} и CH_4 , а энергия структур симметрии C_{4v} и C_s уменьшается на ~ 3 ккал/моль:

$$|E(\text{C}_{4v})| \approx |E(\text{C}_s)| > |E(\text{D}_{3h})| \approx |E(\text{CH}_4)|$$

т.е. включение указанных функций стабилизирует, в основном,

системы с низкой симметрией.

В противоположность результатам неэмпирических расчетов 25,60-62, по данным метода ПЦДП/2 с параметризацией Виберга 57, рассматриваемые структуры являются локальными минимумами. Из расчетов, однако, следует правильная относительная стабильность конформера D_{3h} .

$$E(D_{3h}) < E(C_{4v}) < E(C_s)$$

Авторами работы 57 рассматривался также процесс сохранения конфигурации путем псевдовращения по Берри 90, как это имеет место в пятикоординатных тригонально-бипирамидальных комплексах (некоторые оценки легкости псевдовращения см. в 91,92). В частности, сделан вывод о возможности инверсии конфигурации путем двух псевдовращений одного типа. Однако, согласно 93, структура C_{4v} может являться ПС лишь процесса псевдовращения двух структур D_{3h} (меньших по энергии), которые, в свою очередь, являются ПС процесса инверсии. И, таким образом, существует путь с наименьшей энергией, соответствующий вальденовской инверсии. Отметим также, что в упомянутой работе 57 минимум энергии соответствует не симметричной структуре D_{3h} , а структуре C_{3v} с $\theta = 115,5^\circ$ (см. рис., б)

Анализ собственных значений и собственных векторов матриц силовых постоянных в рамках метода МЧДП/3 с оптимизацией всех внутренних переменных 56 показывает, что структура D_{3h} с энергией на 0,6 ккал/моль выше энергии реагентов, является локальным минимумом в процессе псевдовращения $D_{3h} \rightarrow C_{4v} \rightarrow D_{3h}$.

Таким образом, все расчеты *ab initio* (табл. 6) указывают на благоприятность механизма инверсии. Экспериментально наблюдаемое сохранение конфигурации углеродного центра обычно связывается с доминированием динамических факторов в ходе реакции 63,64. В траекторных расчетах на полумпирических ППЭ барьер оценивается в ~ 40 ккал/моль 65, а не неэмпирической - 50 ккал/моль 64.

В расчетах констант скоростей реакции обмена была использована структура D_{3h} 69. Адиабатический порог реакции оцененный для поверхности, рассчитанный методом **POL-CI (60GVb)** 70 находится в наилучшем согласии с экспериментом

(34,5 ккал/моль).

В. Замещение функциональных групп .

Замещение группы X может протекать, в основном, по двум механизмам: реакцией прямого отрыва



и реакцией вытеснения



Различные каналы дезаминирования и декарбоксилирования в системах $T + (CH_3NH_2, CH_3COOH, NH_2CH_2COOH, NH_3^+CH_2COO^-)$ рассмотрены в работах ^{74, 76, 94}. По данным этих работ, реакция вытеснения (9) может реализоваться в результате вальденовского обращения углеродного центра. Метод МЧПДП/З, как и неэмпирические подходы НХФ, указывают на наличие высоких барьеров активации, причем, переходные состояния имеют структуру искаженной тригональной бипирамиды инвертирующего центра. Эти структуры по данным неэмпирических расчетов ^{74, 76} сильно поляризованы, вопреки данным метода МЧПДП/З. Сопоставление E_a в ряду модельных систем, по данным последнего метода указывает на большую вероятность вытеснения карбоксильной группы ($E_a = 19$ ккал/моль) по сравнению с вытеснением группы $-NH_2$ ($E_a = 30$ ккал/моль). Привлекает внимание то, что при переходе от простых модельных систем типа $T + CH_3NH_2$, $T + CH_3COOH$ к глицину полученные значения E_a изменяются незначительно ⁷⁶, т.е. включение дополнительного "тяжелого" заместителя у углеродного центра не приводит к заметному увеличению барьера инверсии.

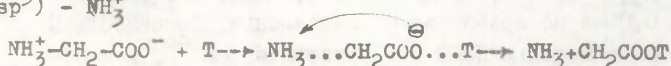
По данным ⁷⁶, инверсия карбоксильной группы в системе $T + CH_3COOH$ происходит через ПС структуры искаженного тетраэдра и требует преодоления высокого активационного барьера (уже в рамках метода МЧПДП/З его величина оценивается в 25 ккал/моль). Исходя из этого, авторы ^{74, 76} пришли к выводу о невозможности протекания этих процессов при тепловых атомах водорода, в то время как "горячие" атомы T могут осуществить вальденовское обращение атакуемого центра.

В работе ⁷⁴ показано также, что энергетический профиль процесса приближения атома Т к гетероатому - предполагаемый механизм реакции (4) - неправильно передается в рамках полуэмпирического метода МЧДП/3; предсказывается, в частности, возможность существования стабильной структуры CH_3NH_3 , что противоречит расчетам *ab initio* ⁹⁴ и эксперименту ⁸⁰. Авторы ⁹⁴ в рамках метода НХФ в расширенном базисе ФСТ-4-3I ГФ показали, что на ППЭ реакции прямого отрыва аминогруппы в системе $\text{T} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ существует единственная седловая точка с энергией на 57,7 ккал/моль выше суммарной энергии реагентов. Найденный барьер локализован в выходном канале реакции $R_{\text{CN}} = R_{\text{CN}}^{\text{NC}} - R_{\text{CN}}^{\text{O}} = 0,24 \text{ \AA}$, $R_{\text{TN}} = R_{\text{TN}}^{\text{NC}} - R_{\text{TN}}^{\text{O}} = 0,18 \text{ \AA}$. Экзотермичность реакции составляет 27,8 ккал/моль, что близко к эксперименту (24,4 ккал/моль ⁸⁰). Анализ заселенностей АО по координате реакции показал ⁹⁴, что в ПС спинные заселенности $\rho_{\text{CH}_3} \approx \rho_{\text{T}} \approx 0,5$, а максимальное абсолютное значение имеет ρ_{N} . При этом, однако, перенос заряда от атома Т к субстрату не наблюдается. Возможно, что равномерное распределение спиновой плотности в ПС между реагентами в подобных реакциях является правилом, поскольку такая картина наблюдалась и в расчетах НХФ-ЧПДП системы $\text{H} + \text{CH}_4$ ⁵⁹ (в окрестности ПС, рассчитанного неэмпирически методом ОХФ-КВ ⁶⁰). Таким образом, по данным неэмпирического расчета ⁹⁴ процесс прямого отрыва аминогруппы с большой вероятностью может протекать по механизму сохранения неплоской конфигурации - NH_2 .

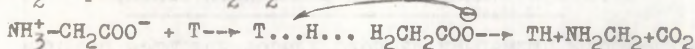
Процесс радикального декарбоксилирования рассмотрен в работах ^{95,76}. Непосредственный отрыв карбоксильной группы при атаке моноводорода на различные кислородные атомы, также как и в случае реакции газофазного дезаминирования, требует преодоления высоких барьеров активации ⁷⁶. В работе ⁹⁵ методом КВ показано, что в полносимметричном состоянии ^{2A'} радикала CH_3COOH потенциальная яма, отвечающая за растяжение связи $\text{C} - \text{C}$ неглубока; исходя из этого сделан вывод о легкости разложения указанного радикала путем декарбоксилирования. Такое явление могло бы встречаться и в системе $\text{T} + \text{CH}_3\text{COOH}$, однако, с меньшей вероятностью; лимити-

рующей стадией подобного пути декарбоксилирования служил бы Н-отрыв карбоксильной группы ⁷⁶, так как последний требует преодоления барьера высотой 28 ккал/моль (см. табл. 3).

На модельных молекулярных прототипах ^{74,94} трудно объяснить механизм замещения функциональных групп в аминокислотах и белках, найденный экспериментально при взаимодействии с тепловыми атомами трития ^{1,79}. Расхождение связано с наличием дополнительных факторов сольватации, появляющихся в конденсированной фазе ⁷⁶. В результате анализа энергетических характеристик ППЗ реакции реально существующего в растворе цвиттер-ионного глицина предложены следующие механизмы замещения функциональных групп: дезаминирование с большой вероятностью происходит при первоначальном присоединении атома Т по заряженной группе COO⁻ и разрыве связи C(sp³) - NH⁺₃



при декарбоксилировании сначала происходит аксиальный отрыв атома Н заряженной аминогруппы с образованием радикала NH₂CH₂COO[•], который, в свою очередь, спонтанно распадается на CO₂ и радикал NH₂CH₂:



Взаимодействие атома Н с молекулами CO, N₂ и NO с учетом КВ рассмотрено авторами ⁹⁶. Барьер обнаружен в районе R_{HC} = 1,59 Å для системы HCO, и R_{HN} = 1,45 Å - для HN₂. в адiabатическом приближении предпочтительным является подход к положительно заряженной части указанных молекул. Так, образование HCO более благоприятно, чем HOC, поскольку минимум на потенциальной кривой HCO находится ниже суммарной энергии реагентов. Наибольшая энергетическая стабильность по отношению к реагентам обнаружена также и для системы HN₂. Применение корреляционной диаграммы Уолла для рассматриваемых изолированных (HOC, HCO) систем дает величину 120° для θ, расчеты же предсказывают θ = 117° для системы HOC, 130° для HCO и 120° для HN₂.

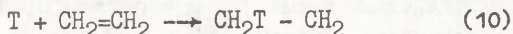
В рамках метода ЧПД-НМ-НЗ для основного состояния си-

стемы $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}$ обнаружен ⁹⁷ неглубокий минимум при $R_{\text{HO}} = 1,2 \text{ \AA}$, наличие которого в свете вышеизложенного требует, по-видимому, дополнительного подтверждения неэмпирическими расчетами.

Корреляционные эффекты играют определяющую роль в реакциях моноводорода с галогенами ⁹⁸. В одностеримантном приближении для системы $\text{H} + \text{F}_2$ существенно переоценивается высота барьера $-12,2$ ккал/моль (эксперимент $-1,2$ ккал/моль ⁹⁹) и экзотермичность реакции $-132,4$ ккал/моль (эксперимент -88 ккал/моль), в то время как учет 555 конфигураций $^2\text{A}'$ в методе КВ приводит к величинам 1 ккал/моль и $102,5$ ккал/моль, соответственно, для E_a и ΔQ , близким к эксперименту. Седловая точка имеет линейную структуру с $R_{\text{HF}} = 2,05 \text{ \AA}$ и $R_{\text{FF}} = 1,57 \text{ \AA}$, следовательно, связь F-F удлинена всего на $0,03 \text{ \AA}$ по сравнению с равновесным. Линейность ПС согласуется с моделью ЛЭПС и с экспериментом ⁹⁹, в соответствии с которыми координата реакции $\text{H} + \text{Cl}_2$ линейна ($\text{H} \dots \text{Cl} \dots \text{Cl}$), $\text{H} + \text{Br}_2$ - слегка, а $\text{H} + \text{I}_2$ - существенно отклонена от линейности.

Д. Присоединение к ненасыщенной связи.

Простейшими примерами данного класса являются реакции



Эти реакции хорошо изучены как экспериментально ¹⁰⁰⁻¹⁰², так и теоретически ¹⁰³⁻¹⁰⁸. Установлено, что более реакционноспособной к радикальному присоединению является олефиновая связь. Для соответствующих констант скоростей найдено ^{100,101} $k_1 \approx 10^{11}$, а $k_2 \approx 10^{10} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Если при комнатной температуре отношение $k_1/k_2 = 8,6$, то при низких температурах (77°K) оно становится равным $6 \cdot 10^3$ ¹⁰². Известно также ¹⁰⁹, что анионное присоединение предпочтительно для тройной связи, а катионное и радикальное - для олефиновой связи.

Неэмпирические расчеты для реакции (10) и (11) в различных базисах проведены в ¹⁰⁴⁻¹⁰⁸. В базисе 4-31G барьер реакции (10) оценен равным $2,2$ ккал/моль ¹⁰⁷, что хорошо

согласуется с экспериментом в различных интервалах температур: 198–320°K ($E_a=2,1$ ккал/моль ¹¹⁰), 303–478°K ($E_a=1,5$ ккал/моль ¹¹¹). Аналогичные расчеты ¹⁰⁴ предсказывают величину $E_a=6,2$ ккал/моль для реакции (II). В обоих случаях найденные седловые точки локализованы во входном канале реакции ($\bar{v}_{ст}$ в первом случае равно 2,015 Å, а во втором – 1,930 Å). Подобная локализация ПС наблюдается также и в реакциях присоединения других радикалов к ненасыщенной связи, в частности, метильного ^{51,112–114} и этильного ¹¹⁵ радикалов к этилену, а также фенильного радикала к бензолу ¹¹⁵.

Большая реакционная способность олефиновой связи сохраняется также и в системе $T + CH_2=CH-C\equiv CH$ ¹⁰⁷. В формализме НХФ для высоты барьера присоединения моноводорода к различным углеродным центрам винилацетилена ¹⁰⁷ получены следующие значения: 1,4; 4,9; 7,3; 3,9 ккал/моль, соответственно, для атомов 1 – 4 (нумерация ведется от олефинового конца). С целью объяснения природы этого явления проведено разбиение энергии взаимодействия на различные составляющие и показано, ¹⁰⁷ что как и в случае реакции этилена, так и винилацетилена, решающую роль в выборе и протекания реакции играют члены высших порядков межмолекулярного взаимодействия – т. н. суперпозиционные члены (см. следующую главу). При этом существенную роль в дестабилизации играют обменные составляющие, а взаимодействие с переносом заряда в данном случае не является доминирующим фактором, как этого следовало ожидать из простого сопоставления потенциалов ионизации этилена и ацетилена (10,5 и 11,4 эВ, соответственно). В пользу этого вывода свидетельствует также недавно проведенное теоретическое рассмотрение реакционной способности алкенов и алкинов в реакциях анионного присоединения ¹¹⁵. Хотя энергия НВМО ацетилена больше, чем у этилена, деформация молекулы, имеющая место при взаимодействии с H^- , резко уменьшает ее, облегчая взаимодействие с переносом заряда и ведет к большей реакционности алкинов. Более полное исследование системы $H^- + C_2H_4$ можно найти в ¹¹⁷.

Основная разница между реакциями присоединения H и H^-

к этилену заключается в том, что для катионного присоединения образование мостикового и β -интермедиата равновероятно, с приблизительно одинаковой стабильностью^{118,119}, в то время как для радикального присоединения путь с симметрией C_{2v} менее предпочтителен^{120,121}.

Некоторые вопросы стереоселективности присоединения моноводорода (также как и H^+ и H^-) к асимметрично замещенным ненасыщенным молекулам рассмотрены в¹²². Выводы сделаны на основании неэмпирического расчета модельных ПС в зависимости от угла вращения группы CH_2 пропена.

IV. ПРИРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОВОДОРОДА И СУБСТРАТА С ЗАПОЛНЕННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКОЙ. РАЗЛОЖЕНИЕ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ.

Качественные аспекты исследования механизмов химических, в частности, радикальных реакций связаны с выяснением природы межмолекулярных сил, действующих начиная от области малого электронного перекрытия до окрестности переходных состояний. Природа этих сил явилась объектом многочисленных исследований методами теории возмущений и конфигурационного взаимодействия (см., например,¹²³⁻¹²⁷). Предложены различные способы разбиения энергии межмолекулярного взаимодействия на физически интерпретируемые компоненты. Подходящими модельными объектами для химических процессов зачастую служили простые реакции моноводорода^{106,107,128,131,133,134}, которые, являясь радикальными по своей природе, в меньшей степени, чем ионные, подвержены влиянию окружающей среды и, таким образом, в большей степени контролируются силами, действующими между изолированными реагентами. В ряде работ^{106,107,128} была применена схема разбиения энергии взаимодействия, предложенная Моркумой и Китаурой^{129,130}, где межмолекулярные взаимодействия рассматриваются как вариационная проблема методами КВ, на основании имеющихся решений уравнения Шредингера для изолированных подсистем. В частности, значения энергий и индивидуальные вклады в полную энергию взаимодействия определяются как разности.

$$\Delta E_i = E_i - (E_A^0 + E_B^0), \quad E_i = \int \psi_i^* H \psi_i d$$

где E_A^0 и E_B^0 - энергии ψ_i - пробные нормированные волновые функции изолированных молекул, полученные различными способами: а. из простого произведения волновых функций ССП изолированных подсистем ψ_A^0 и ψ_B^0 ; б. из антисимметризованного произведения этих функций; в. из простого произведения двух волновых функций, оптимизированных индивидуально в электростатическом поле второй подсистемы; из обычной антисимметризованной и оптимизированной волновой функции ССП всего комплекса. С помощью найденного таким образом набора ΔE_i описываются ^{125,129} различные вклады в полную энергию взаимодействия: $E_{эс}$, $E_{обм}$, $E_{пол}$, $E_{пз}$, соответствующие электростатической, обменной, поляризационной энергиям и энергии переноса заряда. В дальнейшем было предложено ¹³⁰ сочетание этого подхода с учетом КВ. Собственные значения энергии в этом случае вычисляются диагонализацией матриц конфигурационного взаимодействия. Разбиение энергии осуществляется в результате систематического пренебрежения некоторыми недиагональными элементами этой матрицы, а также операторов электронного обмена. В результате предлагается дальнейшее разложение энергии переноса заряда на "истинную" энергию $E_{пз}$, обменно-поляризационную $E_{обм.-пол.}$, а также на дополнительный член, определяемый различными типами матричных элементов - $E_{смеш}$, или, как его иногда называют, суперполяризационный член.

Энергетический барьер реакции отрыва (6) и замещения (7) в системе $T + CH_4$, а также присоединения моноводорода к C_2H_4 и C_2H_2 авторами ¹²⁸ представлен в виде суммы относительной энергии изолированных подсистем с геометрией ПС (внутримолекулярной деформационной энергии) и энергии межмолекулярного взаимодействия, разложенной вышеуказанным способом ^{129,130}. В увеличении стабильности интермедиата радикального присоединения молекулярная деформация играет более важную роль, чем при катионном (протонном) присоединении, также рассмотренном в ¹²⁸. Из компонент межмолекулярного взаимодействия наиболее важно взаимодействие с переносом заряда, в то же время, для катионного присоединения

наряду с $E_{\text{ПЗ}}$, существенную роль играет поляризационный член. Примечательно, что $E_{\text{ЭС}}$ для катионного интермедиата вносит дестабилизирующий вклад в полную энергию. Это, фактически, происходит из-за отсутствия подлежащего обмену электрона ($E_{\text{ОБМ}}=0$), что на конечной стадии реакции обуславливает возникновение дестабилизирующего $E_{\text{ЭС}}$ за счет короткодействующего взаимодействия протона с ядрами этилена.

Авторами ¹²⁸ исследованы также реакции отрыва и замещения (6), (7) для ПС симметрии C_{3v} , заимствованного из ⁶¹, и структур D_{3h} и C_s . Установлено, что аксиальный отрыв более благоприятен по данным межмолекулярных составляющих и по $E_{\text{деф}}$. Во всех принятых моделях ΔE образуется исключительно за счет деформационной энергии. Дестабилизация за счет последнего частично компенсируется электростатическим и поляризационным взаимодействием, а также переносом заряда. В моделях земещения доминирующим является обменное отталкивание в отличие от реакции отрыва. Таким образом, ПС реакции (6) благоприятно как стерически (за счет $E_{\text{ОБМ}}$), так и по электронному переносу (за счет $E_{\text{ПЗ}}$).

Природа обменного взаимодействия в реакции $T + CH_4$ (модель D_{3h}) более детально изучена в ¹³¹. Для этого обменная плотность ρ_k представлена в виде двух составляющих - члена, отвечающего за отталкивание за счет межмолекулярного перекрывания МО взаимодействующих систем - "отталкивательное перекрывание" ρ_k^R

$$\rho_k^R(1) \approx 2 \sum_{\text{зап}} \left\{ \sum_{\text{зап}} (s_{ik} \phi_i^2(1) - \phi_i(1) \psi_k(1)) s_{ki} \right\} + 2 \sum_{\text{зап}} \left\{ \sum_{\text{зап}} (s_{ki} \psi_k^2(1) - \psi_k(1) \phi_i(1)) s_{ik} \right\} \quad (12)$$

и члена, соответствующего смешиванию орбиталей - ρ_k^M

$$\rho_k^M(1) \approx \sum_{\text{зап}} \sum_{\text{зап}} \sum_{\text{зап}} (\phi_i(1) \phi_i(1) + \phi_i(1) \phi_i(1)) s_{ik} s_{ik} + \sum_{\text{зап}} \sum_{\text{зап}} \sum_{\text{зап}} (\psi_k(1) \psi_k(1) + \psi_k(1) \psi_k(1)) s_{ki} s_{ki} \quad (13)$$

где $s_{ik} = \int \phi_i(1) \psi_k(1) dv$, двукратно занятые МО ϕ_i принадлежат системе А, а ψ_k - системе В. Суть явления заключается в том, что плотность перекрывающихся орбиталей между этими системами имеет порядок $(\phi_i \psi_k s_{ki} + \psi_k \phi_i s_{ik})$ как для электронов с α -, так и для электронов с β -спинами. Интегриро-

вание по всему пространству приводит к величине $4s_{1k}^2$. Это означает, что взаимодействие двух систем с двукратно занятыми МО ведет к уменьшению электронной плотности в межмолекулярной области. Дополнительная электронная плотность накапливается на МО Φ_1 и Ψ_k , принимая для систем А и В значения $2s_{1k}\Phi_1^2$ и $2s_{1k}\Psi_k^2$. Таким образом, подобное перекрывание должно препятствовать реакции. Именно это явление и названо в ¹³¹ "отталкивательным перекрыванием" и предложено определять по формуле (10). В уравнении (11) представлен второй член обменного взаимодействия – смешивание орбиталей Φ_1 и Φ_1' системы А (или Ψ_k и Ψ_k' системы В) за счет перекрывания с МО Ψ_k (или Φ_1). Этот член воспроизводит перераспределение электронной плотности внутри подсистем – ее аккумуляцию в области реакционных центров. Таким образом, возникающие силы содействуют реакции. На примере реакции обмена моноводорода с метаном (ранняя стадия модели вальденовской инверсии – C_{3v}) показано ¹³¹, что регибридизация реакционного центра обусловлена кооперацией этих двух эффектов. Заселенность перекрывания между атомом метана и приближающимся атомом отрицательна для электронов с α -спином и положительна для электронов с β -спином. Так как $1s$ АО водорода эффективно перекрывается с занятыми МО метана, то возникающее перекрывание является сильно отталкивательным. ρ_k^R приводит к появлению сил, содействующих инверсии углеродного центра, в то время как смешивание орбиталей благоприятствует сохранению конфигурации реакционного центра.

По данным ^{106,107} путь реакции в системах $T + C_2H_2$ и $T + C_2H_4$ также преимущественно определяется обменным взаимодействием. В то же время, направление присоединения к ненасыщенной связи определяется суперпозиционным членом. Эти выводы были сделаны при сопоставлении различных членов ΔE в реакциях моноводорода с этиленом, ацетиленом и винил-ацетиленом.

В работе ¹²⁸ обсуждается реакция несимметрично замещенного этилена ($CH_2=CHF$), для которого известно, что атака радикала происходит преимущественно по незамещенному концу oleфиновой связи ¹³². Хотя по $E_{\sigma C}$ и $E_{\pi C}$ более благо-

приятен интермедиат CH_3CH_2^+ (по сравнению с CH_3CH_2), выигрыш в энергии компенсируется деформационным взаимодействием, и в результате величины ΔE принимают близкие значения.

Среди многочисленных работ по применению теории возмущений к проблеме межмолекулярного взаимодействия (см., например, 125, 134-140) можно выделить работы 135-137, где были рассмотрены системы, включающие открытые оболочки. Ближе к проблемам, анализируемым в данном обзоре относятся расчеты Канети 136, рассматривающего, в частности, систему $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ по модели C_{3v} . Если применение теории возмущений первого порядка приводит к классическому кулоновскому взаимодействию, то во втором порядке возникает стабилизация 138, 139 за счет КВ локально возбужденных AB^X и A^XB , двукратно возбужденных A^XB^X состояний и состояний с переносом заряда A^-B^+ и A^+B^- смешанных с основным состоянием AB . С учетом лишь одноэлектронных возбуждений, применяя формулы, полученные для систем с замкнутой оболочкой 139 и преобразуя их с учетом наличия неспаренного электрона, автором работы 136 предсказано, в частности, наличие слабого дисперсионного притяжения на расстоянии 3,5 - 4,0 Å. При этом энергетический минимум в интервале 2 - 6 Å обнаружен не был. Заметим, что расчеты ССП в минимальном базисе при $r = 3,2$ Å 141 предсказывают наличие неглубокого минимума потенциальной энергии.

Анализ составляющих градиента потенциальной энергии вдоль координаты реакции инверсии в системе $\text{T} + \text{CH}_4$ проведен Фукуи с сотр. 140. Из анализа коэффициентов соответствующих конфигураций сделан вывод о том, что на начальной стадии реакции вклад конфигураций, соответствующих электронным переносам (делокализационный член) и электронным возбуждениям (поляризационный член) мал. По ходу реакции вклад их возрастает. Из анализа градиента по координате реакции, найденной предварительными расчетами НКФ-ФСТ-4-81 ГФ, получено, что обменный член, в основном, увеличивает градиент, а член смешивания конфигураций электронных переносов с основным состоянием уменьшает его. Смешивание возбужденных конфигураций с основным состоянием действует как отталкивающий. Эффект отдельных вкладов делокализации и поляризации

мал.

Разбиением электронной заселенности на составляющие, авторами ¹⁴⁰ было показано, что при $R_{\text{TH}} = 1,6 \text{ \AA}$ – промежуточная стадия реакции (7) – обменный член приводит к анти-связывающему заселению в межмолекулярной области, указывающему на отталкивание между орбиталями, а члены, отвечающие за смешивание конфигураций, создают связывающие компоненты. Это согласуется с результатами вышеуказанной работы ¹³⁷ о том, что вклад переноса β -электрона приобретает доминирующую роль в формировании новой связи, так как вклад α -электронного переноса компенсируется обменным отталкиванием. Вклад сечений поляризационных конфигураций с основным состоянием (для модели вальденовской инверсии) является причиной изменения гибридизации углеродного атома и содействует обмену. Обменное взаимодействие имеет межмолекулярную природу, а поляризационное – внутримолекулярную, что и вызывает инверсию. Смешивание конфигураций переноса от метана к тритию с основным состоянием образует связывающую компоненту между тритием и соседним атомом водорода.

У . ПРИМЕНЕНИЕ ИНДЕКСОВ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Приведенные данные указывают, что при упрощенном квантовохимическом анализе реакционной способности реагирующих молекул полезно, прежде всего, анализировать характер граничных МО, оценку изменений которых в ходе реакции можно получить из данных по $E_{\text{ПЗ}}$. Простым производным от него, получившим широкое распространение при изучении реакции радикального замещения, является индекс делокализованности, введенный Фукуи и сопр. ¹⁴²⁻¹⁴⁴ и его упрощенный вариант – индекс граничной плотности электронов $f(R) = (c_r^{\text{ВЗМО}})^2 + (c_r^{\text{НСМО}})^2$, где r – рассматриваемый атом водорода; область его применения ограничивается рассмотрением относительной реакционной способности различных позиций внутри одной молекулы ¹⁴⁴. Эти индексы, рассчитанные простыми методами МО – ДКАО ¹⁴², удовлетворительно коррелируют с энергиями активации реакций H – отрыва углеводородов атомами галогенов и ра-

дикалами CH_3 и CF_3 . Авторами ¹⁴⁵ проведены расчеты с использованием характеристик волновых функций, рассчитанных методом МЧДП/3 и получено хорошее согласие с величинами для алканов. При наличии полярного заместителя, как и следовало ожидать, наблюдалось несоответствие расчетных данных с экспериментом.

В работах ^{146,147} была проанализирована возможность применения указанных ИРС к описанию относительной реакционной способности атомов водорода аминокислот в реакциях с атомарным тритием. Наряду с этими индексами в ¹⁴⁷ были использованы также величины относительных стабильностей промежуточных радикалов отрыва, ΔE_r , и спиновые плотности реакционных центров, ρ_r , рассчитанные методом НХФ-ПЧДП/2. Примечательно существование внутримолекулярной корреляции между ΔE_r и ρ_r , свидетельствующей о взаимозаменяемости этих индексов. Корреляция имеет место также и с граничными плотностями электронов углеродных атомов f_r^C , рассчитанными по формуле

$$f_r^C = \sum_i (C_{ri}^{\text{ВЗМО}})^2 - (C_{ri}^{\text{НСМО}})^2$$

где суммирование проводится по всем валентным орбиталям соответствующих атомов. Последняя корреляция указывает ¹⁴⁷ на возможность получения некоторой опосредованной информации по стабильности результирующих радикалов Н-отрыва путем расчета f_r^C молекул.

Некоторые качественные представления по реакциям моноводорода развиты Гердноном ¹⁴⁸, который предложил в рамках метода ВМО в качестве ИРС выбрать величины коэффициентов несвязывающих МО $-\tau$, образующихся радикалов. В качестве параметров расчета в данном случае выступают величины кулоновских и обменных интегралов, обменные интегралы связей $C(sp^3) - C(sp^3)$ и $C(sp^3) - H(s)$ считаются равными между собой. σ -орбитальная система представляется в виде графа, вершины которого соответствуют орбиталям, а линейные участки — орбитальным взаимодействиям. Полученные величины τ коррелируют с энергиями активации реакций Н-отрыва углеводородов. Аномалия наблюдается в случае реакций Н-отрыва атомами хлора.

Индексный подход был применен также и в исследовании механизма образования полисопряженных участков в реакциях радикальной полимеризации¹⁵⁴. В случае включения неполярных заместителей к ениновой системе, в качестве ИРС предложено использовать спиновые плотности модельных активных центров, образующихся при присоединении моноводорода к терминальному углеродному атому олефиновой связи мономера. Процесс образования полисопряженных участков при включении полярных заместителей контролируется электростатическими взаимодействиями. Линейная корреляция со значениями дипольных моментов указанных радикалов существует во всех случаях; исходя из этого авторы¹⁵⁴ предполагают использовать их в качестве ИРС в реакциях радикальной полимеризации сопряженных систем подобного типа.

В качестве ИРС реакций отрыва водородного атома авторы¹⁵⁵ использовали рассчитанные методом ЧПДП-НХФ некоторые традиционные характеристики реагирующих систем: энергии диссоциации разрывающихся R - H и образующихся X - H связей, резонансная стабилизация образующихся радикалов и влияние заместителя на поляризацию ПС. Как и следовало ожидать, аномалия наблюдается для молекул, содержащих гетероатом, что авторы связывают с поляризацией ПС (см. также⁷⁶).

Так как дисперсионные силы, возникающие при взаимодействии радикала с субстратом, благоприятствуют протеканию реакции, то следует ожидать наличия некоторой корреляции между поляризуемостью субстрата α_{AB} и энергией активации H-отрыва¹⁵⁶. Примечательно, что соотношение S/α_{AB} , где S - константа, хорошо выполняется не только в ряду реакций алканов, но и в реакциях H-отрыва полярных молекул - галогенводородов.

Вышеуказанные индексы были основаны на приближении изолированной молекулы, и, поэтому, область их применения ограничивалась реакциями углеводородов с равномерным распределением заряда, для которых неявно предполагалась неизменность геометрии ПС в реакционных сериях или слабость взаимодействия реагентов в ПС. Если эти условия достаточно хорошо выполняются для радикальных реакций алканов, то при наличии

полярных заместителей их выполнение не гарантируется (см., например, ¹⁴⁹). В ряде работ ^{79,150-152} были использованы динамические ИРС, полученные из расчетов ограниченного числа структур, выбранных либо на основе априорных соображений, либо по результатам расчетов ММЭ модельных реакций.

Координация атакующего моноводорода по различным функциональным группам полярных молекул, таких как цвиттер-ионные аминокислоты, приводит к разрыхлению одних и упрочению других связей, что является показателем вероятных путей замещения этих групп. В связи с этим, авторы ⁷⁹ в рамках метода ММЭ/2 выбрали следующие динамические ИРС

$$\Delta W_{AB} = \frac{W_{AB} - W_{AB}}{W_{AB}} \cdot 100\% ; \quad \Delta E_{AB} = \frac{E_{AB} - E_{AB}}{E_{AB}} \cdot 100\%$$

где W_{AB} и E_{AB} — индексы Виберга и двухцентровые компоненты полной энергии изолированных аминокислот, являющиеся мерой прочности связей А-В, а W_{AB} и E_{AB} — их значения при координации. Анализ электронных и энергетических характеристик в сочетании с рассчитанными ИРС (величины ΔW_{AB} и ΔE_{AB} , в основном, коррелируют между собой) дали возможность авторам ⁷⁹ обсудить различные механизмы отрыва функциональных групп цвиттер-ионных аминокислот атомарным тритием. С использованием указанных ИРС исследована ^{76,152} также зависимость реакционной способности функциональных групп аминокислот от формы нахождения в растворах (от ионизации системы при изменении pH среды) на примере реакций полифункциональной модельной системы α, γ -диаминомасляной кислоты (α, γ -ДАМК) с атомарным тритием. Максимальный эффект дезаминирования предсказывается для цвиттер-ионной формы α, γ -ДАМК, что согласуется с экспериментом (при pH = 8 ÷ 10) ¹⁵².

В стереоселективном присоединении моноводорода к различным углеродным атомам некоторых замещенных диенов в качестве динамических ИРС применены заселенности перекрытия координирующихся связей Н ... С при R = 3,0 Å ¹⁵³.

Таким образом, для изучения реакций моноводорода наиболее перспективными индексами реакционной способности являются динамические ИРС, непосредственно учитывающие взаимодействие реагентов в предреакционном комплексе. Область их применения не ограничивается реакциями углеводородов, как это имеет место для статических ИРС, и их можно рекомендовать при изучении реакций практически важных многоатомных систем.

В зависимости от конкретной поставленной задачи возникает необходимость сочетания динамических ИРС с оценкой характеристик волновых функций изолированных реагентов, рассчитанных в одном и том же приближении. Усовершенствование этих индексов, в частности, связано с более глубоким изучением ППЭ модельных систем и, следовательно, пониманием механизмов протекающих процессов в модельных прототипах.

х х х

Рассмотренный нами материал показывает, что для простейших реакций моноводорода, в принципе, возможно изучение общего вида ППЭ и количественная оценка кинетических и термодинамических характеристик в рамках строгих методов *ab initio*. Изучение же более сложных реакций, тем более, проходящих в конденсированной фазе, требует проведения модельных расчетов или использования более доступных полупирических методов. Применение последних, однако, требует определенной осторожности, особенно, при рассмотрении непосредственного взаимодействия в области малого межмолекулярного перекрывания моноводорода с гетероатомом с неподеленными электронными парами. При этом возможно появление ложных стационарных точек на ППЭ. Наличие такого явления, в частности, связано с пренебрежением рядом интегралов в методах НЧП¹⁵⁷, а также некорректной аппроксимацией обменных взаимодействий потенциалом отталкивания остовов в методах типа МЧПД/З (см., например, ^{31,40}).

Дальнейшие успехи в использовании подобных методов, очевидно, связаны с устранением этих недостатков; в частности, корректировкой основных взаимодействий. По-видимому, введение эмпирических поправок в потенциал взаимодействия остовов является одним из способов такой корректировки, предложенной авторами¹⁵⁸ в схеме расчета методом МЦП. На практике можно ограничиться контрольными неэмпирическими расчетами найденных экстремумов или пересчетом минимальных энергетических путей. В расчетах *ab initio* энергетических характеристик реакций моноводорода необходим корректный учет влияния базиса в частности, ошибок суперпозиции^{157,159} и электронной корреляции, в то время как геометрия ПС достаточно хорошо передается в минимальном слэйтеровском базисе.

В ближайшее время можно, по-видимому, рассчитывать на существенный прогресс в изучении механизмов радикальных реакций, в частности, реакций атомарного водорода, что, в первую очередь, связано с разработкой и применением новых, эффективных методов аналитического расчета производных энергии — одной из главных преград на пути исследования многомерных ППЭ. Большие успехи в этой области достигнуты за последние несколько лет см., например, обзор⁶⁰, а также^{48,161} — разработаны доступные методы расчета не только для волновых функций ССП^{47,162}, но и для волновых функций многоконфигурационного ССП¹⁶⁰.

Широкое внедрение многоконфигурационного метода ССП в большой степени связанного с вычислительными трудностями, может, очевидно, в обозримом будущем привести к разработке универсальных пакетов программ, применимых в повседневной практике экспериментаторов, не требующих от пользователя глубокого понимания достоинств и недостатков различных расчетных схем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э.С. Филатов, Е.Ф. Симонов, М.А. Орлова. Успехи химии, 50, 2167(1981).
2. А.В. Шишков, Л.А. Нейман, В.С. Смоляков. Успехи химии, 53, 1125(1984).
3. В. Гейтлер. Элементарная квантовая механика. М.: ИЛ, 1948, с.128.
4. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1949, с.139.
5. Г.М. Жидомиров, П.В. Счастнев, Н.Д. Чувылкин. Квантово-химические расчеты магнитно-резонансных параметров. Новосибирск, Наука, 1976.
6. C.C. Roothan. Rev.Mod.Phys., 23, 69(1951); 32, 179(1960).
7. J.A. Pople, R.H. Nesbet. J.Chem.Phys., 22, 571(1954).
8. M.J.S. Dewar, J.A. Hashmall, G.J. Venier. J.Amer. Chem.Soc., 90, 1953(1968).
9. R. Caballol, R. Callifa, J.H. Riera, R. Carbo. Int.J. Quant.Chem., 8, 373(1974).
10. P. Čarsky, R. Zahradník. Theor.Chim.Acta, 26, 171(1972).
11. R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo. J.Amer.Chem.Soc., 97, 1294(1975).
12. W.J. Hehre, R.F. Streat, J.A. Pople. J.Chem.Phys., 51, 2657(1969).
13. H.F. Schaefer. The electronic structure of atoms and molecules. Admisson Wesley, Reading Mass, 1972.
14. S.J. Husinaga. Chem.Phys., 42, 1293(1965).
15. Methods of Electron Structure Theory. Ed. H.F. Schaefer, III, N.Y.-L.; Plenum Press, 1977 (Modern Theoretical Chemistry, v.III).
16. И.Г. Каплан. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982.
17. P. Flude, Progr.Theor.Phys.Suppl., 80, 47(1984).
18. Н.Н. Мурзьева, В.И. Бараиловский. Ж.структ.хим., 20, 109(1979).
19. J.L. Whitten, M.J. Hackmayer. J.Chem.Phys., 51, 5584(1969).
20. M. Hackmayer, J.L. Whitten. ibid, 54, 3739(1971).

21. E.P. Wigner. Trans.Far.Soc., 34, 678(1938).
22. Д.А. Гаевский, И.Г. Каплан. Теор.эксп.хим., 14, 723(1978).
23. М.М. Местечкин, Метод матрицы плотности в теории молекул. Киев: Наукова думка, 1977.
24. P.E.M. Siegbahn. Chem.Phys., 25, 197(1977).
25. W. Meyer. Int.J.Quant.Chem., 5, 341(1971).
26. W. Meyer. J.Chem.Phys., 58, 1017(1973).
27. P. Botshwina, W. Meyer. Chem.Phys., 20, 43(1977).
28. W. Kutzelnigg. Topics in Current Chemistry, 41, 31(1973).
29. B.J. Moss, F.W. Bodrowicz, III W.A. Goddard. J.Chem. Phys., 63, 4637(1975).
30. S.P. Walch. ibid, 72, 4932(1980).
31. J. Lipinski, H. Chojnacki. Int.J.Quant.Chem., 19, 891 (1981).
32. Н.М. Клименко, А.С. Зюбин, О.П. Чаркин. И.структ.хим., 20, 894(1979).
33. J.L. Pople, D. Beveridge. Approximate Molecular Orbital Theory, Mc Graw-Hill, N.Y.; 1970.
34. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. М: Мир, 1980, т.1,2.
35. R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo. J.Amer.Chem.Soc., 97, 1285(1975).
36. M.J.S. Dewar. J.Mol.Struct., 40, 41(1983).
37. M.J.S. Dewar. Faraday Dissc.Chem.Soc., 62, 197(1977).
38. M.J.S. Dewar, W. Thiel. J.Amer.Chem.Soc., 99, 4899(1977).
39. R. Fletcher. Optimization. Acad.Press, N.Y., 1969.
40. Г.М. Жидомиров, А.А. Багатурьянц, И.А. Абромин. Прикладная квантовая химия.М.: Химия, 1979.
41. J.-W. McIver, Jr., A.Komornicki. J.Amer.Chem.Soc., 94, 2625(1972).
42. A. Komornicki, J.-W. McIver, Jr., J.Amer.Chem.Soc., 96, 5798(1974).
43. K. Jug. Theor.Chim.Acta, 54, 263(1980).
44. T.A. Halgren, J.W. Pepperberg, W.N. Lipscomb. J.Amer. Chem.Soc., 97, 1248(1975).
45. S. Ehrenson. ibid, 98, 608(1978).
46. L.W. Mc Kelvey, J.P. Hamilton. J.Chem.Phys., 80, 579 (1984).

47. P. Jergenson, J. Simons. *ibid*, 79, 334(1983).
48. R.N. Camp, H.F. King, J. Mo Iver. *ibid*, 79, 1088(1983).
49. P. Bishop, G. Friedrich. *J.Comp.Chem.*, 3, 486(1982).
50. P. Bishop. *J.Amer.chem.Soc.*, 98, 6844(1976).
51. M.J.S. Dewar, S. Olivella. *ibid*, 100, 5290(1978).
52. M.Y. Kurile, R.B. Timmens. *J.Chem.Phys.*, 50, 5076(1969).
53. В.Н. Кондратьев. Константы скоростей газофазных реакций. Справочник, М.: Наука, 1970.
54. R.W. Walker. *J.Chem.Soc.*, A, 2391(1968).
55. C.C. Chou, P.S. Rowland. *J.Chem.Phys.*, 50, 5133(1969).
56. Р.С. Асатрян, И.А. Абронин. *Ж.Физ.хим.*, 56, 653(1982).
57. R.E. Weston, S. Ehrenson. *Chem.Phys.Lett.*, 2, 351(1971).
58. J.C. Polanyi. *J.Chem.Phys.*, 23, 1505(1955).
59. Т.Э. Московская, П.В. Счастнев. *Теор.эксп.хим.*, 13, 665(1977).
60. K. Morokuma, R.E. Davis. *J.Amer.Chem.Soc.*, 94, 1060 (1972).
61. S. Ehrenson, M.D. Newton. *Chem.Phys.Lett.*, 13, 24(1972).
62. K. Niblaus, B.O. Rees, P.E. Sighbahn. *Chem.Phys.*, 26, 59(1977).
63. T. Valencich, D.L. Bunker. *J.Chem.Phys.*, 61, 21(1974).
64. L.M. Raff. *ibid*, 60, 2220(1974).
65. B. Huren, J.P. Malrieu, P.Rancurel. *ibid*, 58, 5745(1973).
66. W. Sana, G. Leroy, J.L. Villareces. *Theor.Chim.Acta*, 65, 1091(1984).
67. G.C. Shatz, S.P. Waich, A.F. Wagner. *J.Chem.Phys.*, 73, 4536(1980).
68. P. Čarsky, R. Zahradnik. *Mol.Struct.*, 54, 247(1979).
69. P. Čarsky, I. Hubac, V. Stoemmler. *Theor.Chim.Acta*, 60, 445(1982).
70. G.C. Schatz, A.F. Wagner, T.H. Dunning, Jr., *J.Phys. Chem.*, 88, 221(1984).
71. P. Čarsky. *Coll.Czech.Chem.Comm.*, 44, 3452(1972).
72. W. Jacubetz. *J.Amer.Chem.Soc.*, 101, 298(1972).
73. E.P. Wigner. *Phys.Chem.*, BI9, 203(1933).
74. Р.С. Асатрян, И.А. Абронин, А.Н. Несмеянов. *Изв.АН СССР, сер.хим.*, 1958(1982).

75. Р.С.Асатрян, Дисс. на соиск.уч.ст.канд.хим.н.МГУ, 1982.
76. Р.С.Асатрян. В сб. IX Всесоюзн. совещ. по квант. х. Иваново, ч. 2, 121 (1985).
77. G.S. Hammond. J. Amer. Chem. Soc., 77, 334 (1955)
78. S. Bantle, R. Ahlrichs. Chem. Phys. Lett., 53, 148 (1978).
79. Р.С.Асатрян, К.Э.Герман, Э.С.Филатов, А.Н.Несмеянов, Радиохимия, 24, 567 (1982).
80. R. Blooming. Ber. Buns. Phys. Chem., 77, 2533 (1975).
81. К.Т.Оганесян, Дисс. на соиск.уч.ст.канд.хим.н. ЕГУ, 1967
82. M.S. Gordon, D.R. Gane, J.A. Boatz. J. Amer. Chem. Soc., 105, 5771 (1983)
83. G.F. Palino, F.S. Rowland. J. Chem. Phys., 75, 1299 (1971)
84. C.A. Bunton. Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom. Elsevier, 1963.
85. A. Camba, G. Morosi, M. Simonetta. Chem. Phys. Lett., 2, 20 (1969).
86. H. Kellmar, H.O. Smith. ibid, 5, 7 (1970).
87. S. Ehrenson. ibid, 2, 585 (1969).
88. N.L. Allinger, J.C. Tai, F.T. Wu, J. Amer. Chem. Soc., 92, 1819 (1969)
89. T. Yonezawa, H. Nakatsuji, H. Kato. ibid, 90, 1239 (1968)
90. R.S. Berry, J. Chem. Phys., 32, 933 (1960).
91. P. Russeger, J. Brickman. J. Chem. Phys. Lett., 30, 276 (1975)
92. В.Г. Дашевский, Р.С.Асатрян, А.П.Баранов. Ж. Структ. хим., 19, 465 (1978).
93. R.E. Stanton, J.-W. Mc Iver, Jr; J. Amer. Chem. Soc., 97, 3632 (1975)
94. Р.С.Асатрян. Ж. Структ. хим., 23, 150 (1982).
95. S.D. Peyerimhoff, P.S. Skell, D.D. May, R.J. Buenker, J. Amer. Chem. Soc., 104, 4515 (1982)
96. S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker. Ber. Buns. Phys. Chem., 78, 120 (1974)
97. K. Mizutani, T. Izumi, S. Matsumoto. Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 2113 (1977).
98. S.V. O'Neil, P.K. Pearson, H.F. Schaefer, C.F. Bender. J. Chem. Phys., 58, 1126 (1973).

99. J.D. Mc Donald, P.R. LeBreton, Y.T. Lee, D.R. Herschbach, *ibid*, 56, 769(1972).
100. P.I. Abell, In.: Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 18. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, Eds., 1976, ch.3.
101. W.E. Jones, S.D. Macknight, L. Tend. Chem.Rev., 73, 407(1973).
102. J.E. Bennet, B. Mile. J.Chem.Soc.Far.Trans.I, 69, 1398(1973).
103. V. Bonačić-Koutecký, L. Salem. J.Amer.Chem.Soc., 99, 842(1977).
104. S. Nagase, C.W. Kern. *ibid*, 101, 2544(1979).
105. H.B. Schlegel. J.Phys.Chem., 86, 4878(1982).
106. S. Kato, K. Morokuma. J.Chem.Phys., 72, 205(1980).
107. S. Nagase, C.W. Kern. J.Amer.Chem.Soc., 102, 4513(1980).
108. S. Nagase, T. Fueno, K. Morokuma. *ibid*, 101, 5849(1979).
109. T.F. Rutledge. Acetylene and Allens. Reinhold, N.Y., 104(1969).
110. J.H. Lee, J.V. Michel, W.A. Payne, L.J. Stiel. J.Chem. Phys., 68, 1817(1978).
111. K.D. Penzhorn, B. Darwent *ibid*, 55, 1508(1971).
112. M.V. Basilevsky, V.A. Tikhomirov, J.E. Chlenov. Theor. Chim.Acta, 23, 75(1971).
113. D.T.C. Lark, J.W. Scanlan, J.C. Walton. Chem.Phys.Lett., 55, 102(1978).
114. E. Gey, W. Kühnel. Coll.Czech.Chem.Comm., 44, 3649 (1979).
115. R. Arnaud, I. Douady, R. Subra. Nouv. J. De Chimie, 5, 181(1981).
116. R.W. Strozier, P. Caramella, K.H. Houk. J.Amer.Chem.Soc., 101, 1340(1979).
117. C.E. Dykstra, A.J. Arduengo, T. Fukumaga. *ibid*, 101, 6007(1979).
118. P. Zuravski, R. Ahlrichs, W. Kutzelnigg. Chem.Phys. Lett., 21, 309(1973).
119. P.C. Hariharan, W.A. Lathan, J.A. Pople. *ibid*, 14, 385 (1972).
120. S. Nagase, K. Takatsuku, T. Fueno. J.Amer.Chem.Soc.,

- 98, 3838(1976).
- I21. S. Nagase, T. Fueno. Bull.Chem.Soc.Jpn., 49, 2920 (1976).
- I22. P. Caramella, W.G. Rondon, M.N. Paddon-Row, K.N. Houk. J.Amer.Chem.Soc., 103, 2438(1981).
- I23. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961.
- I24. J.N. Murrell, M. Randić, D.R. Williams. Proc.Roy.Soc. (London), A284, 566(1965).
- I25. П. Шустер. Тонкая структура водородной связи. В сб.: Межмолекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1981.
- I26. P. Hobza, R. Zahradnik. Coll.Czech.Chem.Comm., 39, 2857(1974).
- I27. H. Magrenau, N.R. Kestner. Theory of Intermolecular Forces, 2nd Ed., Perg.Press, Oxford, 1969, p.15.
- I28. S. Nagase, K. Morokuma. J.Amer.Chem.Soc., 100, 1666 (1978).
- I29. K. Morokuma. J.Chem.Phys., 52, 1301(1971).
- I30. K. Kitaura, K. Morokuma. Int.J.Quant.Chem., 10, 325 (1976).
- I31. H. Fujimoto, Y. Osamura, T. Minato. J.Amer.Chem.Soc., 100, 2954(1978).
- I32. J.H. Tedder, J.C. Walton. Acc.Chem.Res., 9, 183(1976).
- I33. F. Delbecq, D. Ilavsky, N.T. Anh, J.M. Lefour. J. Amer.Chem.Soc., 107, 1623(1985).
- I34. P. Hobza, R. Zahradnik. Weak Intermolecular Interactions in Chemistry and Biology. Amsterdam, Elsevier, 1980.
- I35. T. Minato, S. Yamabe, H. Fujimoto, K. Fukui. Bull. Chem.Soc.Jpn., 51, 682(1978).
- I36. J. Kaneti. Изв.хим. Болг.АН, 12, 416(1979).
- I37. H. Fujimoto, S. Yamabe, T. Minato, K. Fukui. J. Amer. Chem.Soc., 94, 9205(1972).
- I38. H. Fujita, A. Imamura. Bull.Chem.Soc.Jpn., 45, 668 (1972).
- I39. T. Fueno, S. Nagase, K. Tatsumi, K. Yamaguchi. Theor. Chim.Acta, 26, 43(1972).
- I40. K. Fukui, S. Kato, H. Fujimoto. J.Amer.Chem.Soc.,

- 27, I(1975).
- I41. W.A. Lathan, W.J. Hehre, L.A. Curtiss, J.A. Pople. J.Amer.Chem.Soc., 93, 6377(1971).
 - I42. K. Fukui. Theory of Orientation and Stereoselection. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y., 1975.
 - I43. K. Fukui. Fortschr.Chem.Forsch., 15, I(1970).
 - I44. К. Фукуи. В кн.: Современная квантовая химия. М.: Мир, 58(1968).
 - I45. H. Bartels, W. Eichel, K. Riemenschnider, P. Boldt. J.Amer.Chem.Soc., 100, 7740(1978).
 - I46. Э.С. Филатов, Е.Э. Симонов, В.Д. Бателъман. Химия выс. энергий, 15, 73(1981).
 - I47. Р.С. Асатрян, И.А. Абронин. Вестник МГУ, Химия, 21, 584(1980).
 - I48. W.C. Herndon. Tetrahedron Lett., 3801(1979).
 - I49. А.С. Днепронетровский. В сб.: Механизмы гетеролитических реакций. М.: Наука, 1976, с.121.
 - I50. A. Imamura, K. Hirao. Bull.Chem.Soc.Jpn., 52, 287 (1979).
 - I51. H. Shinohara, A. Imamura, T. Masuda, M. Kondo. ibid, 52, 2801(1979).
 - I52. Б.Э. Симонов, Р.С. Асатрян, Э.С. Филатов, Тезисы I Всес.совет."Биологически активные соединения, меченные радиоактивными изотопами", Звенигород, 9(1985); М.А. Бабаян, Р.С. Асатрян. Материалы III Респ.молод.конф. по физико-хим.биологии, Агверан, 13(1985).
 - I53. S. Sharafi-ozeri, L. Muszkat, K.A. Muszkat. Z. Naturforsch., 31, 781(1976).
 - I54. Р.С. Асатрян, С.Г. Григорян, А.М. Арзуманян, А.А. Матнишян. Высокомолек.соед., A27, 2520(1985).
 - I55. K. Ohkubo, Y. Nakashina, K. Masumoto, D. Gal. Oxid. Commun., 1, 197(1980).
 - I56. R.H. Krech, D.L. Mc Fadden. J.Amer.Chem.Soc., 99, 8402(1977).
 - I57. W.A. Sckalski, P.C. Hariharan, H.E. Popkie, J. Kaufman. Int.J.Quant.Chem., 18, 189(1980).
 - I58. К.И. Буряткин, А.Н. Новос. В со.: IX Всесоюзн. совещ. по квантовой химии, Иваново, 1985, с.89.

159. J.M. Leciercg, M. Allavena, Y.J. Bouteiller. Chem.Phys., 78, 4606 (1983).
160. K. Morokuma, S. Kato, K. Kitaura, S. Obara, K. Ohata, H. Hanamura. In.: New Horizons of Quant. Chem., Eds. P.-O. Löwdin, B. Pullman, 1983, D. Reidel Publ. Comp., p. 221.
161. D. Pulay. J. Chem. Phys., 78, 5043 (1983).
162. J.A. Pople, R. Kirshnan, H.B. Schlegel. Int. J. Quant. Chem. Symp., 13, 223 (1979).

УДК 541.64;547.82

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СОПРЯЖЕННЫХ МОНОМЕРОВ
В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПЛЕКСОВ
С ЙОДОМ

Р.С. Асатрян, Н.Ш. Майлян, С.М. Цыгулева

Институт органической химии АН Арм.ССР, Ереван

Поступило 28 июля 1987 г.

В рамках спаренной хартри-Фоковской теории возмущений в приближении IIII рассчитаны π -поляризуемости ряда метилпроизводных пиридина. Получена их линейная корреляция с выходами полимерных комплексов /ПК/, образованных при термическом взаимодействии мономеров с молекулярным йодом. Обнаружено качественное согласие между электропроводностью ПК и спиновыми плотностями на донорных центрах катион-радикальных форм мономеров, рассчитанными методом МО ЛКАО ССП в приближении HFD/2-НКО.

При термическом взаимодействии молекулярного йода с ароматическими и гетероароматическими соединениями образуются полимерные комплексы /ПК/, обладающие полупроводниковыми свойствами ^{1,2}. Йод, при этом, является не только легирующим агентом, но и катализатором процесса полимеризации. Поэтому, определенный интерес представляет теоретическое исследование реакционной способности мономеров при взаимодействии с йодом.

Экспериментальным критерием реакционной способности мономеров служили выходы ПК при оптимальных соотношениях реагентов, температуре и продолжительности реакции ^{1,2}.

Поскольку при низких температурах взаимодействие йода с подобными соединениями приводит к образованию устойчивых комплексов с переносом заряда /КПЗ/ ³, то мы, прежде всего, предприняли попытку объяснить термический эксперимент величиной образования КПЗ и некоторыми их свойствами. Полуэмпирическими методами МО ЛКАО ССП были рассчитаны по-

тенциалы ионизации, дипольные моменты, электронные плотности на σ -донорных и спиновые плотности на радикальных центрах молекулярных и ионизованных форм ряда метилпроизводных пиридина. Приведенный ряд параметров хотя и объясняет совокупность экспериментальных данных по образованию и свойствам низкотемпературного КПЗ, оказался неприменим к закономерностям высокотемпературного комплексообразования.

С другой стороны, известно ⁴, что индукционные силы вносят значительный вклад в полную энергию взаимодействия длинных сопряженных молекулярных структур, хотя их вклад в случае нейтральных систем обычно мал. Исходя из этого, если предположить, что при термическом взаимодействии сопряженных систем с йодом на лимитирующей стадии реакции существенную роль играет способность системы индуцировать дипольный момент, то характеристикой, описывающей отклик системы на внешнее возмущение будет служить электрическая поляризуемость мономера $1/\alpha_M$.

Расчеты α_M проводились в связанном приближении хартри-фоковской теории возмущений ⁵ в π -электронном приближении III со значениями параметров гетероатомов, приведенными ранее ⁶. Значения геометрических параметров: $R_{C-C} = 1,39 \text{ \AA}$, $R_{C-H} = 1,08 \text{ \AA}$, $R_{C-CH_3} = 1,52 \text{ \AA}$, все валентные углы приняты равными 120° .

Расчеты показали, что по среднестатистическим данным об α_M^T мономеры располагаются в ряд, согласующийся с экспериментальными выходами ПК /см. рисунок/.

Из данных табл. I следует, что вышеуказанные параметры коррелируют и в ряду полиароматических соединений, что свидетельствует об общности факторов, доминирующих в процессе термической полимеризации сопряженных мономеров в присутствии йода.

Таким образом, на лимитирующей стадии реакции полимеризации или на стадии стабилизации ПК /возможно, ионами типа I_3^- / решающую роль играет поляризуемость мономера. Де-

тальное объяснение этого явления требует количественной оценки различных составляющих энергии межмолекулярного взаимодействия⁴, а выяснение механизма элементарного акта — расчетов динамических индексов реакционной способности /см., например,⁵ / с явным учетом взаимодействия реагентов,

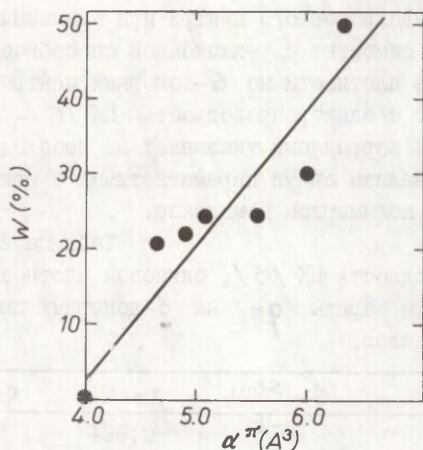


Рис. Экспериментальные выходы ПК и π -поляризуемость π -метилпроизводных пиридина.

Таблица I

Выходы ПК /w / и средняя поляризуемость / α_M / для ряда ароматических систем

Мономер	w, % ¹	α_M^*, A^3
Бензол	< 1	9,73
Нафталин	70	18,64
Антрацен	73	23,46
Фенантрен	84	32,36

*Значения общей поляризуемости, полученные модифицированным методом АСФ⁷.

В предположении, что при полимеризации возможен перенос электрона от ВЗМО донора /мономера/ на НСМО акцептора /молекула I_2 / нами были рассчитаны также ионизованные системы. Расчеты катион-радикалов метилпроизводных пиридина методом ШДП/2-НХФ⁹ с такими же как для молекул геометрическими параметрами показали, что, если нейтрализация отрицательного заряда донорного центра при удалении электрона происходит не симбатно с реакционной способностью мономера, то спиновые плотности на σ -донорных центрах качественно коррелируют с электропроводностью ПК / σ / - см. табл. 2. Наличие такой корреляции указывает на необходимость более детального анализа связи парамагнетизма с природой носителей заряда в полимерном комплексе.

Таблица 2

Электропроводность ПК / σ /, спиновая плотность ρ_N / и эффективные заряды q_N / на σ -донорных центрах катион-радикалов.

Мономер	σ , S/cm	ρ_N , e	q_N , e
Пиридин	10^{-4}	0,664	0,061
2,5-диметилпиридин	10^{-7}	0,621	0,015
2,6-диметилпиридин	10^{-6}	0,623	-0,022
2,3-диметилпиридин	10^{-9}	0,621	0,017
2,4-диметилпиридин	-	0,620	0,007
2,4,6-триметилпиридин	10^{-10}	0,602	-0,043

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Матнишян, А.Н. Арзуманян, Л.С. Григорян, В.Н. Никогосов, И.Л. Арутюнян, С.Г. Григорян, Р.С. Асатрян, Т.М. Айвазян, А.Л. Манукян, Р.О. Матевосян, Арм.хим.ж., 28, 590/1985/
2. А.А. Матнишян, И.А. Арутюнян, А.Н. Арзуманян, Тезисы докл. школы-семинара "Физика и химия интеркалированных и других квазиодномерных систем", Харьков, 31/1988/
3. А.И. Садименко, А.А. Гарновский, В.Н. Вейнкер, О.А. Осипов, Химия гетероцикл.соед., 10, 1299/1983/

4. И.Г. Каплан. "Введение в теорию межмолекулярного взаимодействия". М., Наука, 1982.
5. В.Э. Уманский, А.В. Лузанов, И.В. Кривошей. Ж. структур. хим., 15, 1024 (1974).
6. F. Billingsley, J. Bloor, *Theor. Chim. Acta*, 11, 325 (1968).
7. J.D. Mc Kinney, K.E. Gottschalk, L. Pederson, J. Mol. Struct., ТНЕОСНЕМ, 105, 427 (1983).
8. Р.С. Асатрян, К.Э. Герман, Э.С. Филатов, А.Н. Несмеянов. Радиохимия, 24, 567 (1982).
9. J.A. Pople, D. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", N.Y., Mc Graw-Hill, 1970.

УДК 547.26+541.121/123
541.12.038.2+543.42.56

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ^1H , ^{79}Br , ^{17}O , ^{13}C И ^{14}N В
ВОДНЫХ РАСТВОРАХ $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$

И.А. Коппель, В.А. Эйбер, Д.Б. Коппель

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

Т.И. Пехк

Институт химической и биологической физики АН ЭССР,
г. Таллин, ЭССР

Поступило 12 января 1988 г.

Методом ЯМР изучено поведение водных растворов $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ (Bu_4NBr). Исследовали спектры ядер ^1H , ^{13}C , ^{79}Br , ^{14}N и ^{17}O . Вопреки распространенным взглядам, что Bu_4NBr упрочняет структуру воды, найдено, что увеличение концентрации этого электролита приводит к сдвигу резонансного сигнала ^1H воды в сторону более сильного поля, что характерно разрушению структуры воды. В свою очередь, при увеличении концентрации Bu_4NBr в воде наблюдается сдвиг резонанса ^{17}O в сторону слабого поля, что, наоборот, согласуется с гипотезой о структуроупрочняющей роли этого электролита. Химические сдвиги ядер ^{13}C и ^{14}N указывают на то, что парциальные сдвиги Bu_4N^+ иона практически не зависят от концентрации Bu_4NBr .

Проведено сравнение величин химических сдвигов ^{79}Br в водных растворах Bu_4NBr и NH_4Br . При этом, в частности, установлено, что в случае

Bu_4NBr наблюдаются весьма существенные химические сдвиги (более 200 м.д.) в сторону слабого поля по сравнению с NH_4Br . При этом, в случае Bu_4NBr наблюдается и весьма значительное расширение линии ^{79}Br (до 40 мГц) по мере возрастания концентрации этого электролита. Установлено, что лишь на основе изменения химических сдвигов нельзя сделать однозначных прямых выводов о том, как отдельные ионы электролитов взаимодействуют с молекулами воды. Высказано предположение, что химические сдвиги изученных ядер в водном растворе Bu_4NBr могут быть связанными с образованием ионных пар.

В литературе (см. I--3) для обзора) широкое распространение получили взгляды, согласно которым добавки электролитов различной химической природы и концентрации оказывают существенное влияние на структуру воды. Считают, например, что добавление большинства I:I электролитов к воде приводит к разрушению структуры воды, а добавление некоторых алкиламмоний галогенидов, наоборот, упрочняет структуру воды. При определении брутто-полярности водных растворов⁴ различных электролитов найдено, что Bu_4NBr уменьшает электрофильную сольватирующую способность воды, что приводит к спаду брутто-полярности воды E_T , вплоть до соответствующей величины для ДМСО. В то же время I:I электролиты типа LiCl , KBr , NaCl и NaClO_4 увеличивают электрофильную сольватирующую способность и брутто-полярность воды. При измерении скорости гидролиза замещенных бензоатов⁵ также найдено, что Bu_4NBr уменьшает электрофильность среды, а NaCl и NaClO_4 , наоборот, увеличивают ее электрофильность. Структурирующее действие Bu_4NBr воды найдено при измерении плотности и вязкости, при кондуктометрическом измерении⁹, при измерении энтропии водных растворов^{10, 11}, при растворении Bu_4NBr в спирте^{12, 13} и при измерении времени релаксации^{17, 14, 15}.

Экспериментальная часть

Спектры ^1H сняты на спектрометре TESLA BS487B при рабочей частоте 80 МГц (внутренний эталон - трет. - BuOH), спект-

ры ^{13}C сняты на спектрометре BRUKER WH-90 относительно внешнего эталона-ТМС. ЯМР спектры ^{14}N , ^{17}O , ^{79}Br сняты на спектрометре BRUKER AM-500. При измерении химических сдвигов ^{14}N и ^{79}Br использовали 4.9 М NH_4Br раствор в воде как внешний эталон, спектры ^{17}O сняты относительно внешнего эталона - H_2O . Из-за низкого естественного содержания ^{17}O и увеличения ширины линии в концентрированном водном растворе Bu_4NBr верхним пределом регистрации сигнала от ядер ^{17}O оказался 2М раствор.

Результаты измерений химических сдвигов различных ядер приведены в табл. 1--3. Кроме того, в табл. 2 и 3 для ядер ^{14}N , ^{17}O и ^{79}Br приведены также ширины соответствующих линий на их полувысоте, $\Delta\nu_{1/2}$.

Таблица 1

Химические сдвиги ядер ^1H воды в водных растворах Bu_4NBr и Bu_4NOH (внутренний эталон - $t\text{-BuOH}$). Приведена молярная концентрация (М) соли

Bu_4NBr		Bu_4NOH	
М	$-\Delta\delta$ (м.д.)	М	$\Delta\delta$ (м.д.)
0	0	0	0
0.46	0.05	0.10	0.01
0.74	0.09	0.14	0.01
1.06	0.08	0.224	0.03
1.58	0.30	0.37	0.06
1.87	0.33	0.56	0.09
2.32	0.61		
2.50	0.79		
2.65	0.88		
2.70	0.91		

Таблица 2

Химические сдвиги и ширина линии ^{14}N в водном растворе Bu_4NBr . Внешним эталоном служил 4.9 М водный раствор NH_4Br

М	$\Delta\delta$ (м.д.)	Ширина линии (в Гц)
0.42	39.7	70
0.94	39.8	77
1.2	40.1	84
1.5	40.2	100
2.0	40.4	115
2.52	40.6	130
2.9	41.1	148

Таблица 3

Химические сдвиги ядер ^{17}O и ^{79}Br и ширина линии сигнала ядер ^{79}Br и ^{17}O в водном растворе Bu_4NBr и NH_4Br . Для ^{17}O внешним эталоном была вода, а для ^{79}Br 4.9 М водный раствор бромистого аммония

Bu_4NBr				NH_4Br			
М	^{79}Br $\Delta\delta$ (м.д.)	ширина линии, кГц	^{17}O $\Delta\delta$ (м.д.)	ширина линии Гц	М	^{79}Br $\Delta\delta$ (м.д.)	ширина линии кГц
0	-	-	0	115	0.079	-24.3	0.81
0.16	-15.6	3.37	0.4	123	0.318	-23.8	0.83
0.45	3	10.6	1.1	168	0.448	-22.4	0.79
0.94	48	25	1.8	218	0.838	-18.5	0.80
1.23	117	28	2.3	256	1.38	-16.9	0.82
1.58	115	42,5	2.9	287	1.89	-14.6	0.79
2.00	162	44.8	3.5	340	4.00	+0.3	0.84
2.58	196	44					
2.86	210	43,5					

Обсуждение результатов

Из рис. 1 видно, что добавки NaClO_4 и Bu_4NBr приводят к сдвигу резонансного сигнала ^1H воды в сторону более сильного поля, в то время как Bu_4NOH приводит к сдвигу в сторо-

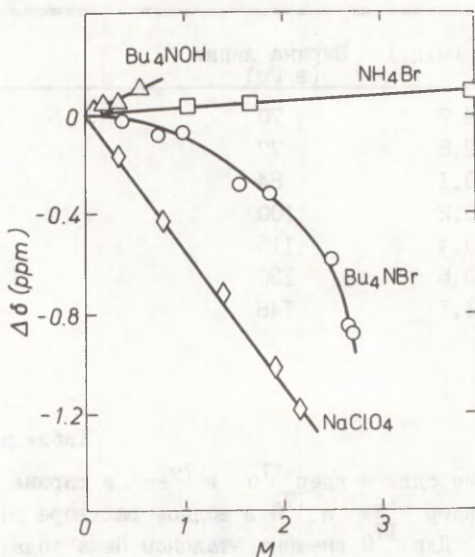


Рис. 1. Зависимость химических сдвигов ^1H OH-группы воды (внутренний эталон- $t\text{-BuOH}$) от концентрации добавок различных электролитов в водном растворе.

ну слабого поля. В случае водного раствора NH_4Br концентрационная зависимость химического сдвига ^1H практически отсутствует. I:I электролиты, которые способствуют разрушению структуры воды (например, перхлораты и галогениды), приводят к сдвигу в сторону сильного поля. Это совпадает с представлениями о том, что разрушение структуры воды приводит к сдвигу резонансного сигнала протона в сторону сильного поля. В частности, это согласуется с тем, что при повышении температуры или при разбавлении сигнал протона гидроксильной группы сдвигается в сторону сильного поля¹⁶⁻¹⁹.

Шулери и Альдер показали уже в 1955 г.²⁰, что малые поливалентные ионы приводят к сдвигам в сторону слабого поля, а большие I:I электролиты, которые способны к разрушению структуры, приводят к сдвигу резонансного сигнала воды к сильным полям. Однако, по нашим данным, Bu_4NBr , который считается упрочнителем структуры воды, приводит к сдвигу сигнала ^1H воды в сторону сильного поля. Если сравнивать химические сдвиги ^1H водных растворов Bu_4NBr и NH_4Br то можно сделать вывод, что Bu_4N^+ иону характерен сдвиг в сторону более сильного поля, чем NH_4^+ . Аналогичные сдвиги в сторону высокого поля были обнаружены и для других растворов R_4NBr ¹⁴ и водных растворов спиртов и карбоксильных кислот с возрастающей длиной цепи¹⁸. Сдвиг к высоким полям обнаружен и в растворах алкилсульфата натрия ($\text{R}=\text{Et}, \text{Bu}, \text{Oct}$)²¹. Сдвиг увеличивается с увеличением числа атомов углерода в алкильной группе.

На рис. 2 изображена концентрационная зависимость химических сдвигов ^{17}O воды от добавок некоторых электролитов. Данные для NaClO_4 и KBr взяты из работы²². В водном растворе Bu_4NBr резонанс ^{17}O сдвинется в сторону слабого поля, а величина указанного химического сдвига, как и ширина линии на полувысоте (115 Гц для чистой воды, 340 Гц в 2 М растворе Bu_4NBr) находятся в линейной зависимости от концентрации Bu_4NBr . Химические сдвиги ^{17}O имеют более сложное поведение, чем химические сдвиги ^1H . I:I галогениды щелочных металлов (напр. KBr) приводят к сдвигу резонансного сигнала ^{17}O воды к слабым полям. Этот эффект противоположен тому, который имеет место при повышении температуры образца²², при переходе из жидкой фазы в газовую^{23, 24} и при разбавлении H_2O в органических растворителях²². Указанные процессы приводят к сдвигу в сторону сильного поля. NaClO_4 и KBr изменяют химические сдвиги ^{17}O воды в противоположную сторону. Из данных для ^1H и ^{17}O можно сделать вывод, что следует соблюдать большую осторожность при интерпретации данных о влиянии ионов на структуру воды на основании измерения химических сдвигов ядер воды и добавленных ионов.

В растворах электролитов молекула воды может занимать

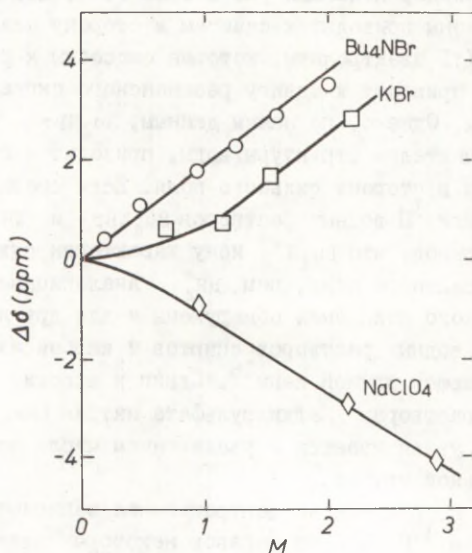


Рис. 2. Зависимость химических сдвигов ^{17}O воды (внешний эталон — вода) от концентрации добавок некоторых электролитов в водном растворе.

три различных положения:

- а) вблизи катиона,
- б) вблизи аниона,
- в) в окружении других молекул воды.

Поскольку экспериментально наблюдается только один резонансный сигнал, то наблюдаемый сигнал представляет некоторую суперпозицию из сдвигов для трех различных типов окружений. По мнению Хиндмана²⁶, можно различать следующие вклады в индуцированные протонные сдвиги:

1) Сдвиги в сторону более высокого поля — разрушение водородных связей в процессе реориентации молекул воды, — дополнительное разрушение водородных связей вокруг ионов.

2) Сдвиги в сторону более слабого поля — ион создает более упорядоченную структуру, чем структура чистой воды,

— ионное поле воздействует на электронное распределение вокруг протонов,

— неэлектростатическое взаимодействие между катионом и анионом кислорода воды.

Эти факторы должны обуславливать воздействие ионов при бесконечном разбавлении. При более высоких концентрациях, необходимых для измерения химических сдвигов, взаимное влияние ионов может вызвать дополнительные эффекты²⁵, которые должны учитываться при определении структуры воды.

Для описания химических сдвигов ^1H и ^{17}O воды в водных растворах 1:1 электролитов, многими авторами^{20, 22, 26—28} определены моляльные химические сдвиги, вызванные отдельными ионами в водных растворах электролитов. Предполагая, что каждый ион вносит отдельный вклад в общий химический сдвиг резонанса данного ядра, можно характеризовать моляльные химические сдвиги при помощи уравнения:

$$\delta = \delta^+ n^+ + \delta^- n^-$$

где δ^+ и δ^- — относительные моляльные сдвиги,

n^+ и n^- — число ионов, образовавшихся при диссоциации одной молекулы соли.

Считают, что это уравнение хорошо характеризует моляльные химические сдвиги неорганических электролитов. С увеличением ионного радиуса увеличивается и структурно-разрушающая способность неорганических ионов²⁶. В ряду F^- , Cl^- , Br^- , I^- и Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ найдены линейные зависимости ионных моляльных химических сдвигов ^1H и ^{17}O от ионных радиусов анионов и катионов в кристаллах^{3, 8, 26}. Если вычислить соответствующие моляльные химические сдвиги для Bu_4NBr , то выяснится, что почти весь химический сдвиг воды определяется Br^- ионом. Моляльные химические сдвиги других алкиламмоний бромидов R_4NBr ($\text{R}=\text{Pr}$, Et , Me) тоже незначительные³.

На основании моляльных химических сдвигов^{17, 22, 28} можно сделать вывод, что все галогенид-ионы вызывают сдвиг в сторону более слабого поля, который возрастает при переходе от F^- к I^- . Одновалентные катионы, вызывающие относительно слабые положительные сдвиги, образуют следующий ряд: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Me}_4\text{N}^+$. Br^- анионы оказывают более

резко выраженное влияние (4 раза для Me_4NBr и 1,8 раза для Bu_4NBr по сравнению с положительными R_4N^+ ионами. Многие авторы^{3, 22, 28, 29, 30} высказали предположение, что разрушение структуры не вносит решающего вклада в наблюдаемые химические сдвиги, которые, возможно, определяются сольватационными взаимодействиями в системе анион-среда (вода), в частности электрофильной сольватирующей способностью среды.

Для проверки указанной гипотезы можно обратиться к

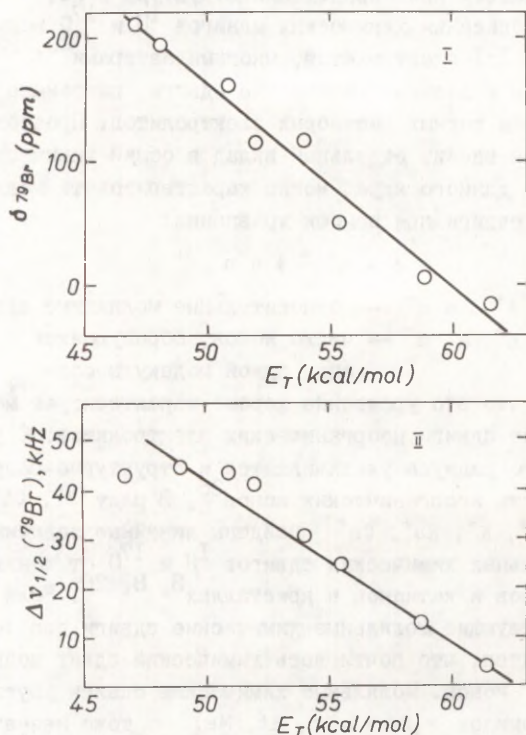


Рис. 3. Сопоставление химических сдвигов δ ядер ^{79}Br (I) и ширины его резонансной линии на полувысоте $\Delta \nu_{1/2}$ (II) в водном растворе Bu_4NBr с характеристиками брутто-полярности растворителя E_T .

рис. 3 и 4, откуда видно, что как химические сдвиги резонанса ^{79}Br и ^{17}O в водных растворах Bu_4NBr так и соответствующие ширины линий ^{79}Br и ^{17}O в этой же среде зависят в пределах погрешностей их определения линейно от параметров

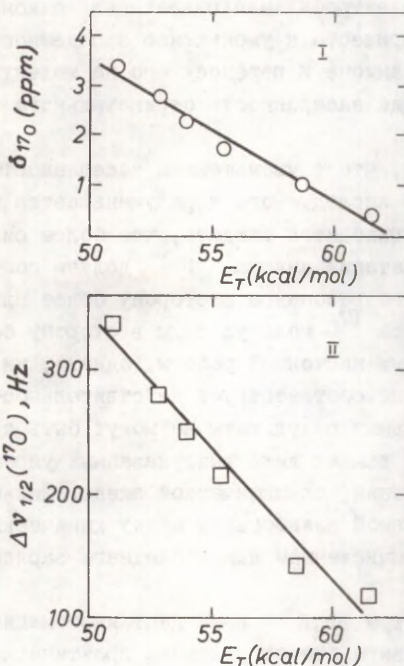


Рис. 4. Сопоставление химических сдвигов δ ядер ^{17}O воды (I) и ширины его резонансной линии на полувысоте $\Delta\nu_{1/2}$ (II) в водном растворе Bu_4NBr с характеристиками брутто-полярности растворителя E_T .

брутто-полярности E_T указанных солевых растворов⁴. Поскольку величины E_T линейно связаны с соответствующими параметрами электрофильности E этих же сред⁴, то, по крайней мере,

формально это эквивалентно утверждению, что как химические сдвиги ^{79}Br , так и химические сдвиги ^{17}O уменьшаются (сдвиг в сторону более сильного поля) по мере увеличения электрофильной сольватирующей способности воды. Такое поведение не согласуется, однако, с результатами неэмпирических квантово-химических расчетов (супермолекулярный подход)^{31, 32}, согласно которым электрофильная гидратация аниона (XO^- , F^- и др.) должна привести к уменьшению заселенности отрицательного заряда на анионе и переносу его на молекулы воды, где на атоме кислорода заселенность отрицательного заряда должна увеличиваться.

Допуская, что с уменьшением заселенности отрицательного заряда вокруг исследуемого ядра уменьшается и экранирование последнего, приходится ожидать, что более сильной электрофильной сольватации аниона Br^- должен соответствовать также сдвиг его резонанса в сторону более слабого поля и сдвиг резонанса ^{17}O молекул воды в сторону более сильного поля. По данным настоящей работы, однако, ни одно из этих двух условий не соответствует действительности и поэтому экспериментальные результаты не могут быть адекватно интерпретированы в рамках лишь вышеуказанных упрощенных модельных представлений, специфической электрофильной сольватации аниона и о прямой взаимосвязи между химическим сдвигом данного ядра и вычисленным для последнего зарядовой плотности по Маликену.

ЯМР спектры Bu_4N^+ - иона дают информацию о том, что химические сдвиги атомов углерода практически не зависят от концентрации соли раствора и от природы аниона. Ниже представлены данные по химическим сдвигам ядер ^{13}C иона Bu_4N^+ (м.д.) в водных растворах Bu_4NBr и Bu_4NOH .

	Bu_4NBr		Bu_4NOH	
	0.42 M	2 M	0.56 M	0.37 M
C_1	14.30	14.73	14.40	14.30
C_2	20.48	20.78	20.51	20.51
C_3	24.48	24.80	24.55	24.45
C_4	59.45	59.58	59.52	53.45

Для химических сдвигов ядер ^{14}N характерна также очень

слабая зависимость от концентрации водного раствора электролита. Так, в 2,9 М водном растворе Bu_4NBr химический сдвиг ^{14}N превышает только на 1,4 м.д. величину соответствующего химического сдвига в 0,42 молярном растворе. При повышении концентрации этого электролита, однако, наблюдалось линейное (двухкратное) увеличение ширины линии (70 Гц в 0,42 М. растворе и 148 Гц в 2,9 М. растворе).

Зависимость химических сдвигов ^{79}Br и ширины линии от концентрации Bu_4NBr представлена на рис. 5 и 6. Причина рас-

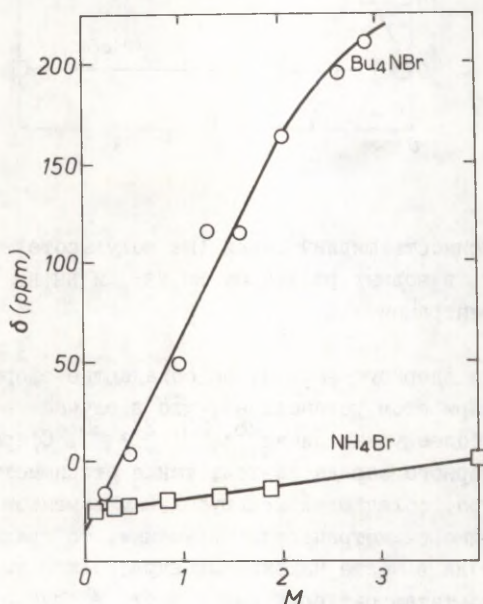


Рис. 5. Зависимость химических сдвигов ^{79}Br (внешний эталон 4,9 М водный раствор NH_4Br) от концентрации электролита в водных растворах Bu_4NBr и NH_4Br

ширения линии, видимо, связана с тем, что ядра ^{79}Br имеют

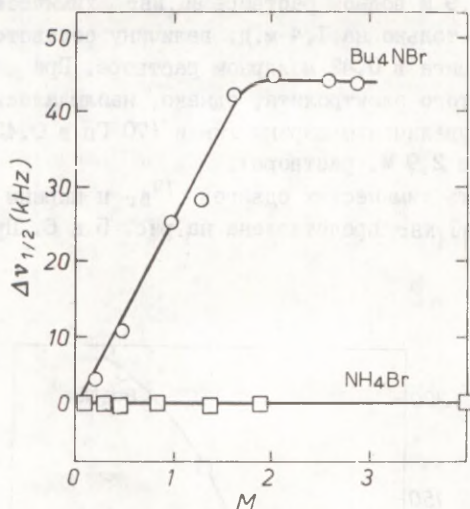


Рис. 6. Зависимость ширины линии (на полувысоте) резонанса ^{79}Br в водных растворах Bu_4NBr и NH_4Br от их концентрации.

распределения ядерного заряда, не обладающие сферической симметрией. При этом установлено, что в случае Br^- -ионов наблюдаются более узкие линии^{26, 33, 34, 35}. Сферическая симметрия ядерного заряда зависит также от симметрии окружения. Если ядро, обладающее квадрупольным моментом, находится в достаточно симметрическом окружении, то градиент электрического поля в месте нахождения ядра должен уменьшаться. Возможно, что такая ситуация имеет место в случае NH_4^+ и Br^- -ионов в водных растворах, где расширение линии не наблюдается.

Зависимости химических сдвигов ^{79}Br в растворах NH_4Br и Bu_4NBr трудно свести к структурно-упрочняющему влиянию Bu_4N^+ иона и специфическому взаимодействию между Br^- -ио-

ном и молекулами воды. Можно высказать гипотезу, что значительный химический сдвиг ^{79}Br Bu_4NBr отражает процесс образования "интимной" или контактной ионной пары³⁶ между Bu_4N^+ и Br^- . В отличие от Bu_4N^+ , NH_4^+ ион специфически сольватирован молекулами воды, что препятствует образованию указанных ионных пар. Образование ионных пар сопровождается искажением эффективного сферического распределения заряда иона, что ведет к уменьшению электронного экранирования и к расширению линии.

При низких концентрациях Bu_4NBr можно предполагать следующее равновесие: Br^- -ион в гидратной оболочке $\rightleftharpoons \text{Br}^-$ -ион в "интимной" ионной паре, не разделенной молекулами воды.

В гидратном окружении резонансная линия относительно узкая (ширина ее 800 Гц) и находится в более сильном поле. При увеличении концентрации Bu_4NBr равновесие сдвинется в сторону образования "интимных" ионных пар. В ионной паре $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ сферическое и симметрическое распределение ядерного заряда нарушается и экранирование уменьшается. Это должно привести к сдвигу ^{14}N и ^{79}Br резонансного сигнала в сторону слабых полей и к значительному расширению линии. Изменения положения резонанса и ширины линии в зависимости от концентрации в случае ^{79}Br и ^{14}N отличаются друг от друга значительно. Действительно, изменения химического сдвига и ширины линии при переходе от бесконечного растворения в 2 М раствор:

Химический сдвиг (Гц)		Ширина линии (Гц)	
^{79}Br	^{14}N	^{79}Br	^{14}N
24000	40	44200	63

свидетельствуют о том, что химические сдвиги ^{79}Br в 600 раз и ширина линии в 700 раз больше, чем для ^{14}N .

Можно предположить, что в концентрированных растворах ($M \geq 2$) вышеуказанное равновесие полностью сдвинется в сторону образования "интимных" ионных пар, что сопровождается практически постоянством ширины линии. Следует также напомнить, что в концентрированном растворе ($M \geq 2$) E_T -параметры

брутто-полярности воды практически уже нечувствительны к варьированию температурного фактора и вычисленная из них электрофильная сольватирующая способность воды достигает практически своего минимально возможного значения, характерного для чистой расплавленной соли Bu_4NBr и меняется при дальнейшем повышении концентрации лишь незначительно (см.⁴, рис. 3 и 4). При достаточно высокой концентрации Bu_4NBr химические сдвиги ^{79}Br в случае Bu_4NBr и NH_4Br имеют аналогичную концентрационную зависимость, т.е. ширина линии не зависит от концентрации и проявляется лишь небольшой сдвиг сигнала в сторону слабого поля.

Гипотезе образования контактной ионной пары не противоречит и тот факт, что растворение бромидов в органическом растворителе приводит к сдвигу ^{79}Br сигнала в сторону слабых магнитных полей³⁷. Так, в растворах 0,2 М LiBr , KBr , NaBr и Me_4NBr в воде, где Br^- -ионы гидратированы, химические сдвиги ^{79}Br у них равны. Растворение этих бромидов в органическом растворителе приводит, однако, к сдвигу сигнала ^{79}Br в сторону слабых магнитных полей. При этом химические сдвиги зависят как от растворителя, так и от катиона. Такой случай имеет место, например, при исследовании химических сдвигов ядер ^{79}Br в растворах некоторых электролитов в ДМСО, где соответствующие величины химических сдвигов (в м.д.) ^{79}Br убывают в следующем ряду:

LiBr	NaBr	KBr	Me_4NBr
I70	I67	I67	I04

Аналогичный эффект замечен³⁵ также для других растворителей (DMF , CH_3CN) при измерении химических сдвигов ядер ^{35}Cl и ^{127}I .

Литература

1. J.E. Desnoyers, C. Jolicoeur, Глава I в книге J.O'M. Bockris, B.E. Conway (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum, New York, 1969.
2. F. Franks (Ed.), *Water. A Comprehensive Treatise*, Vol.3, *Aqueous Solutions of Simple Electrolytes*, New York, 1973.

3. J.E. Desnoyers, C. Jolicoeur, в книге J.O'M. Bockris (Ed.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 5, 1983, pp. 1-109.
4. И.А. Коппель, Д.Б. Коппель. Реакц. способн. орган. соедин., 21, 106 (1984).
5. В.М. Нуммерт, Р.В. Пярисмаа, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орган. соедин., 21, 91 (1984).
6. I.S. Banait, C.S. Bhatti, J. Electrochem. Soc. India, 35, 43 (1986).
7. K.R. Chodhury, D.K. Majumdar, *Electrochim. Acta*, 29, 1371 (1984).
8. L.A. Woolf, H. Weingärtner, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 17, 41 (1982).
9. L.H.I.U. Mettanando, R.J. Speedy, *J. Phys. Chem.*, 88, 4163 (1984).
10. S. Lindenbaum, *J. Phys. Chem.*, 70, 814 (1966).
11. R.H. Wood, J.E. Majrath, *J. Chem. Thermodyn.*, 14, 1135 (1982).
12. D.S. Gill, M.S. Chauhen, *Z. Phys. Chem. (BRD)*, 140, 139 (1984).
13. I.S. Banait, K.S. Sidhu, J.S. Walio, *Can. J. Chem.* 62, 303 (1983).
14. H.G. Hertz, W. Spelthoff, *Z. Elektrochem.*, 63, 1096 (1959).
15. B. Halle, H. Wenneström, *J. Chem. Phys.*, 75, 1928 (1981).
16. M. Sanders, J.B. Hyne, *J. Chem. Phys.*, 29, 1319 (1958).
17. A.D. Cohen, C. Reid, *J. Chem. Phys.*, 25, 790 (1956).
18. H.H. Rüterjans, H.A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, 45, Nr 9 (1966).
19. J.C. Hindman, *J. Chem. Phys.*, 44, 4582 (1966).
20. J.N. Shoolery, B.J. Alder, *J. Chem. Phys.*, 23, 805 (1955).
21. J. Clifford, A. Pethica, *Trans. Far. Soc.*, 66, 1483 (1966).
22. Z. Luz, G. Yagil, *J. Phys. Chem.*, 70, 554 (1966).
23. O.A. Florin, M. Alei, *J. Chem. Phys.*, 47, 4268 (1967).
24. R.E. Wasylishen, S. Moolbrook, J.B. McDonald, *J. Chem. Phys.*, 81, 1057 (1984).
25. E. Wicke, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 5, 106 (1966).

26. J.C. Hindman, J. Chem. Phys., 36, 1000 (1962).
27. B.P. Fabricand, S. Goldberg, J. Chem. Phys., 34, 1624 (1961).
28. F. Fister, H.G. Herz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 71, 1032 (1967).
29. K.A. Hartman, J. Phys. Chem., 70, 270 (1966).
30. R.E. Glick, W.E. Stewart, K.C. Tewari, J. Chem. Phys., 45, 4049 (1966).
31. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер. Реакц. способн. орган. со-
един.. 20, 3(1983).
32. И.А.Коппель. Реакц.способн.орган.соедин.,24, 261(1987).
33. J.E. Wertz, J. Chem. Phys., 24, 484 (1956).
34. J.E. Wertz, O. Jardetsky, J. Chem. Phys., 25, 357 (1956).
35. R.A. Ogg, J.D. Ray, J. Chem. Phys., 26, 1339 (1957).
36. L.P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill
Book Co., New York, 1970.
37. T.R. Stengle, Y.-C.E. Pan, J. Am. Chem. Soc., 94, 9037
(1972).

УДК 541.6 - 541.127/.128.1

КИСЛОТНОСТЬ НЕКОТОРЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ДМСО

И.А. Коппель, Ю.В. Коппель, В.О. Пихл
Кафедра аналитической химии и лаборатория химической
кинетики и катализа Тартуского госуниверситета,
202400 Тарту, ЭССР

Поступило 19 января 1988 г.

В среде диметилсульфоксида потенциометрическим титрованием (титрант - Bu_4NOH) определены величины pK_a ряда карбоновых кислот общей формулы XCOOH : $\text{X} = \text{H}$ ($\text{pK}_a = 10.45$), Me (12.4), $t\text{-Bu}$ (12.9), CHF_2 (6.51), CF_3 (3.6), CF_3CF_2 (3.2), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ (3.2), CH_2CN (8.2), CHCl_2 (6.32), $\text{HC}\equiv\text{C}$ (7.0), $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ (11.3), CH_2Ph (11.6), CH_2OMe (10.5), 1-AdCH_2 (13.0), CH_2Me_3^+ (6.2),  (12.2),  (12.9),  (12.4), $\text{C}\equiv\text{CSO}_2^-$ (9.4), COOH (6.32), CO_2^- (14.97), $3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (9.7), $3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ (8.0)

Полученные собственные результаты и литературные данные для ДМСО сравниваются с кислотностью соответствующих алифатических карбоновых кислот в газовой фазе и водном растворе. Установлено, что переход указанной реакционной серии из воды в ДМСО увеличивает ее чувствительность к эффектам заместителей около 1.7 раз, в то время как переход из ДМСО в газовую фазу характеризуется лишь несколько большим (1.8 раза) увеличением чувствительности

ти реакционной серии к влиянию заместителей. Найдено, что в отличие от газовой фазы в среде ДМСО и H_2O кислотность алифатических карбоновых кислот практически не зависит от поляризуемости заместителя.

Влияние строения на кислотность различных алифатических и алициклических карбоновых кислот весьма подробно изучено в первую очередь в воде и водно-органических растворителях¹. Недавно проведены также циклы работ по исследованию кислотности указанных классов соединений в газовой фазе²⁻¹⁰. При этом на примере алифатических карбоновых кислот (замещенные уксусные кислоты) показано, что наряду с другими факторами строения, кислотность указанных кислот зависит также от поляризуемости заместителя^{5-9, 11, 12}, в то время, как кислотность 4-замещенных бицикло [2.2.2] -октан-1- и 4-замещенных бицикло [2.2.2] -октен-1-кислот, по аналогии с реакционными сериями бензойных кислот и фенолов не зависят от поляризуемости заместителя^{7-9, 12}.

Хотя первые работы¹³⁻¹⁶ по определению pK_a алифатических карбоновых кислот в ДМСО опубликованы уже около 20 лет тому назад, нельзя сказать, что имеющийся набор данных по величинам pK_a для этого класса соединений является достаточно систематичным и представительным (см. источник¹ для ссылок и работы)¹⁷⁻²². Сказанное относится также к исследованию кислотности алициклических кислот в этом же растворителе, для которого измерены²³ лишь pK_a серии 2,3- или 4-замещенных-адамантан-1-карбоновых кислот $AdCOOH$. Напомним, что по аналогии с вышецитированными данными для двух рядов алициклических кислот, кислотность указанных производных адамантана в среде ДМСО также не зависит от поляризуемости заместителя в адамантановом ядре²³.

В настоящей работе в среде ДМСО измерены pK_a кислотной диссоциации главным образом некоторых алифатических кислот, а также алициклических карбоновых кислот, принадлежащих к реакционным сериям 4-замещенных-бицикло [2.2.2] -октан-1-, и 4-замещенных-бицикло [2.2.2] -октен-1- и 4-замещенных-кубан-1-карбоновых кислот*.

* Величины pK_a для производных кислот указанных трех классов приводятся в отдельной публикации.

Экспериментальная часть

Реактивы. ДМСО очищали как описано ранее²³.

Очистка бензола и изопропилового спирта также описана в²³.

Раствор титранта $(C_4H_9)_4NOH$ в смеси бензола и $iso-C_3H_7OH$ (4 : 1), приготовлен по Денешу²⁴ из $(C_4H_9)_4NI$ и окиси серебра в $iso-C_3H_7OH$ и очищали²³ пропусканием через колонку, заполненную анионитом амберлит IRA-400 ("Серва").

В большинстве случаев в качестве кислот, использованных для определения их pK_a применялись продажные, дополнительно очищенные реактивы. Производные бицикло [2.2.2] -октан-1- $-COOH$, бицикло [2.2.2] -октен-1- $-COOH$ и кубан-1- $-COOH$ получены от проф. Р.У. Тафта (Калифорнийский университет, г. Эрвайн), $(CF_3)_2CHCOOH$ получен из лаборатории акад. И.Л. Кнунянца (ИНЭОС АН СССР).

При определении pK_a бетаина использовали титрование его гидрохлорида, а в случае $X = C \equiv CCOO^-$ использовали натриевую соль.

Методика потенциометрических измерений. Для определения кислоты использовали потенциометрическую методику титрования кислоты раствором $(C_4H_9)_4NOH$ в смеси $(CH_3)_2CHOH$ и C_6H_6 (1 : 4), описанную детально в наших более ранних публикациях^{23, 25}.

Калибрование заполненного ртутью стеклянного электрода проводилось, используя в качестве опорных точек pK_a для бензойной кислоты $(II.O)^I$, 2,6- $(NO_2)_2C_6H_3OH(4.9)^I$ и фенола $(I7.I)^I$.

Наклон калибровочной прямой в координатах $p_aH \div \div \log a_{H^+}$ не отличался в пределах ошибок определения от теоретической. Перед и после каждой серии опытов ежедневно для проверки исправности работы электрода проводили дополнительное калибрование последнего титрованием бензойной кислоты.

Как правило, в случае подавляющего числа изученных кислот соблюдается необходимая стехиометрия, характерная отщеплению одного или двух $((COOH)_2)$ протонов от карбоксильной группы кислоты. Иначе ведет себя $(CF_3)_2CHCOOH$, который в среде ДМСО, видимо, разлагается (выделяется белый дым). На

кривой ее титрования (добавлялся I эквивалент Ba_4NON) наблюдаются два скачка электродного потенциала в районе $\text{pH} = 10.4-12$ и $\text{pH} = 16.4-19$, соответственно, которые, очевидно, нехарактерны отрыву протона карбоксильной группы $(\text{CF}_3)_2\text{CHCOOH}$.

В водном растворе эта кислота, видимо, ведет себя нормально и добавлению одного эквивалента Ba_4NON соответствует лишь один "скачок", соответствующий $\text{pK}_a = 2.1 \pm 0.1$ (в литературе²⁶ приводится величина 2.35).

Процедура вычисления величин pK_a подробно описана в работах^{23, 25}. Для каждой кислоты в среднем проведено 3—5 титрований; из средних величин индивидуальных измерений вычислялись средние арифметические значения pK_a , приведенные в табл. I наряду с имеющимися литературными данными. В эту же таблицу включены и соответствующие характеристики кислотности указанных кислот в воде и газовой фазе⁶⁻¹⁰. Для сравнения приведены и некоторые данные для замещенных бензойных кислот.

Обсуждение результатов

Переход какой-нибудь реакционной серии из газовой фазы в растворитель сопровождается неспецифической и (почти всегда) специфической сольватацией исходных реагентов и конечных продуктов на пути реакции²⁷. Указанные сольватационные взаимодействия могут вызывать существенные изменения в строении и реакционной способности реагентов^{7, 8, 12, 27-30}. Исключением не является также реакционная серия кислотной диссоциации алифатических карбоновых кислот, чувствительность которой к эффектам строения при переходе из газовой фазы в воду уменьшается весьма существенно^{7-9, 29, 30}. Что касается неспецифической сольватации, то в данном случае переход из газовой фазы в раствор должен привести к относительной стабилизации ионного (анионного) конечного состояния по сравнению с нейтральным дипольным исходным состоянием.

Специфическая нуклеофильная сольватация нейтральной кислоты молекулами воды должна стабилизировать исходное состояние (уменьшение кислотности кислоты), а специфическая электрофильная сольватация аниона — депротонированную фор-

му, что должно привести к увеличению кислотности кислоты. При этом удельный вес и интенсивность электрофильной сольватации аниона, как правило, существенно превышает^{7-9; 27-31} вклад нуклеофильной стабилизации нейтральной формы кислоты.

Брутто-вклады специфической и неспецифической сольватационных взаимодействий оба действуют в одном направлении. Поскольку обычно сольватационная стабилизация ионного конечного состояния намного превосходит сольватационную стабилизацию нейтральной формы кислоты, то в конечном счете это приводит к сокращению ("сжатию") абсолютной газофазной шкалы кислотности кислот, а одновременно и к уменьшению чувствительности реакционной серии к эффектам строения^{7-9, 27-31}.

Как правило, переход из газовой фазы в дипольный апротонный растворитель ДМСО, который при большей поляризуемости²⁷ $n_D^{25}(\text{ДМСО}) = 1.4773$, $n_D^{25}(\text{H}_2\text{O}) = 1.3325$ и меньшей полярности²⁷ (диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78.2$, $\epsilon(\text{ДМСО}) = 46.4$) растворителя обладает²⁷ по сравнению с водой большей нуклеофильной ($B(\text{H}_2\text{O}) = 158$, $B(\text{ДМСО}) = 369$) и меньшей электрофильной ($E(\text{H}_2\text{O}) = 21.8$; $E(\text{ДМСО}) = 3.2$) сольватирующей способностью, приводит по сравнению с водным раствором к относительной дестабилизации конечного и, уступающей по своей интенсивности стабилизации исходного состояния*.

В результате этого следует ожидать, что замена воды или какого-нибудь водно-органического растворителя на ДМСО должно привести как к увеличению численных значений pK_a (уменьшение кислотности кислоты), так и к изменению (увеличению) чувствительности данной реакционной серии к эффектам строения.

Непосредственное сопоставление величин pK_a для реакции кислотной диссоциации алифатических карбоновых кислот (табл. I) для ДМСО и H_2O , с одной стороны (рис. I), и для

* Не исключено, что по аналогии с ситуацией в случае маленьких и жестких анионов^{12, 29}, ДМСО способен к электрофильной сольватации положительным концом своего диполя и карбоксилат-ионов.

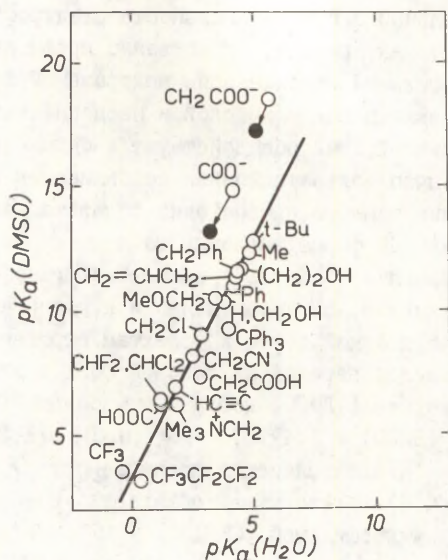


Рис. I. Сопоставление величин pK_a для кислотной диссоциации алифатических карбоновых кислот $XC(=O)OH$ в ДМСО и H_2O .

- — электростатическая поправка не учтена.
- — учтена поправка за счет электростатической дестабилизации дианионной формы кислоты или стабилизации цвитерионной формы бетаина.

H_2O и ДМСО и газовой фазы, с другой (рис. 2), полностью подтверждает вышесделанные выводы. Из рис. I видно, что в случае первой пары сред между соответствующими величинами pK_a для ДМСО и H_2O соблюдается удовлетворительная линейная зависимость с наклоном 1.66 ± 0.04 , на которую, видимо, случайно попадают и точки для некоторых замещенных бензойных кислот и с которой отклоняются, в первую очередь, лишь точки для pK_a первой и второй ступеней диссоциации малоновой кислоты и для pK_a второй ступени диссоциации щавелевой кисло-

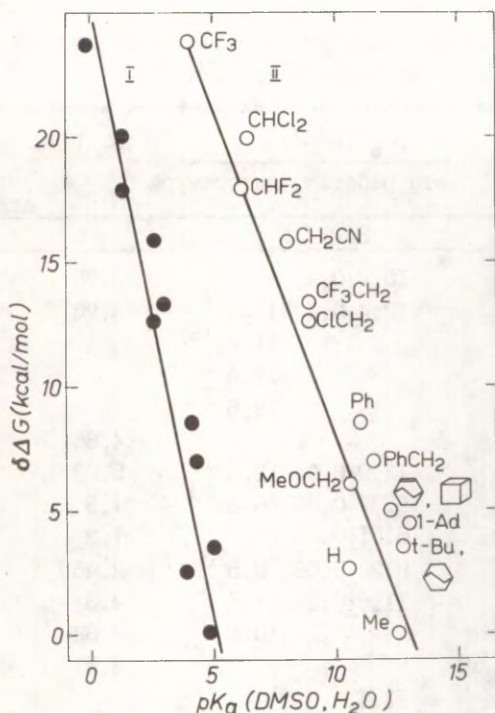


Рис. 2. Сопоставление относительной кислотности некоторых карбоновых кислот в газовой фазе с величинами кислотной диссоциации этих же кислот в H_2O (I) и ДМСО (II).

ты. В случае малоновой кислоты существенную роль может играть образование внутримолекулярной Н-связи^{17, 18, 33}, которое в случае моноанионной формы стабилизирует растворенную частицу и увеличивает силу кислоты в I ступени диссоциации и уменьшает ее во 2-ой ступени диссоциации.

Надо учесть, что в случае вторых ступеней диссоциации щавелевой и малоновой кислот силу кислоты $pK_{a(2)}$ уменьшает также электростатическая дестабилизация³³ конечного состояния, которая для водного раствора в случае $(COO^-)_2$ составля-

Таблица I

Кислотность некоторых карбоновых кислот XCOOH в
ДМСО, воде и газовой фазе⁺

№№ пп	X	pK_a (ДМСО)		pK_a (H_2O)	$-\delta \Delta G$ (га- зовая фаза), ккал/моль ⁶⁻¹⁰
		эта работа	литература		
1	2	3	4	5	6
1.	H	10.4 ± 0.1	-	3.75	2.7
2.	Me	12.4 ± 0.1	11.6^{14} 11.41^{19} 11.4^{13} 12.6^{16}	4.75	0
3.	1-Fr	-	-	4.86	1.8
4.	t-Bu	12.9 ± 0.05	12.39^{19}	5.03	3.5
5.	CHCl_2	6.32 ± 0.05	6.36^{20}	1.3	19.9
6.	CHF_2	6.51 ± 0.08	-	1.3	16.9
7.	CH_2CN	8.20 ± 0.08	8.5^{20}	2.46	16.0
8.	CH_2Ph	11.6 ± 0.1	11.6^{16}	4.3	6.9
9.	CH_2OH	-	10.2^{20}	3.82	-
10.	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-	11.47^{20}	4.51	-
11.	1-Ad	13.1^{23}	-	-	4.4
12.	1-Ad CH_2	13.0 ± 0.1	-	-	-
13.		12.9 ± 0.1	-	-	3.8
14.		12.4 ± 0.1	-	-	5.0
15.		12.2 ± 0.1	-	-	5.0
16.	CH_2OMe	10.5 ± 0.1	-	3.53	6.0
17.	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	7.0 ± 0.1	-	1.84	-
18.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	11.30 ± 0.05	-	4.35	-
19.	CF_3	3.6 ± 0.1	-	-0.3 ± 0.5	23.8
20.	CF_3CF_2	3.2 ± 0.1	-	-	-
21.	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$	3.2 ± 0.1	-	0.16	-
22.	CF_3CH_2	-	-	3.04	13.2

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6
23. $(CF_3)_2CH$	-	-	-	2.35^{26} $2.1 \pm 0.1^*$	-
24. $C \equiv CCO_2^-$	9.4 ± 0.2	-	-	-	-
25. Me_3NCH_2	6.2 ± 0.2	-	-	1.83	-
26. CH_2Cl	-	-	8.9^{16}	2.85	12.6
27. $COOH$	6.32 ± 0.05	6.2^{16}	-	1.27	-
28. COO^-	14.97 ± 0.07	14.9^{16}	-	4.3	-
29. CH_2COOH	-	7.2^{20}	-	2.8	-
30. CH_2COO^-	-	18.55^{20}	-	5.7	-
31. CMe_2Ph	-	11.1^{19}	-	-	-
32. $CMePh_2$	-	10.0^{19}	-	-	-
33. CPh_3	-	9.29^{19}	-	3.96	-
34. $GeMe_3$	-	11.13^{19}	-	-	-
35. $CH(OH)COOH$	-	6.8^{20}	-	-	-
36. $CH(Br)CH_2Br$	-	7.13^{20}	-	-	-
37. $CH(OH)COO^-$	-	16.7^{20}	-	-	-
38. Ph	11.0	11.0^I	-	4.20	6.8
39. $3-CF_3C_6H_4$	9.70 ± 0.05	-	-	3.79	8.4
40. $3,5-(CF_3)_2C_6H_3$	8.0 ± 0.1	-	-	-	23.3
41. $3,5-(NO_2)_2C_6H_3$	-	-	7.4	2.8	-
42. $2,4-(NO_2)_2C_6H_3$	-	-	6.52	1.42	-
43. $4-NO_2C_6H_4$	-	-	8.9	3.4	-
44. $2-NO_2C_6H_4$	-	-	8.18	2.17	-
45. $4-NH_2C_6H_4$	-	-	12.7	4.87	-

⁺ В последней графе приведены относительные свободные энергии ΔG (стандартное соединение - уксусная кислота), характеризующие кислотность соответствующих кислот в газовой фазе.

* Эта работа.

ет -1 единицы pK_a , а в случае $CH_2(COO^-)_2$ -0.8 единицы pK_a .

В случае ДМСО в качестве растворителя эти вклады должны быть ~ 1.7 (т.е. $\varepsilon(H_2O)/\varepsilon(ДМСО) = 78/46$) раза больше, т.е. соответственно -1.7 и -1.3 единицы pK_a . Однако даже введение этих поправок в сопоставляемые экспериментальные значения pK_a для этих кислот не устраняет отклонения точки для $pK_{a(2)}$ щавелевой кислоты примерно на 4.2 единицы pK_a от прямой линии на рис. 1. Учет этой поправки для $pK_{a(2)}$ малоновой кислоты также существенно не меняет положение: отклонение точки для pK_a I-ой ступени диссоциации этой кислоты от прямой в координатах $pK_{a(ДМСО)} - pK_{a(Н_2O)}$ с наклоном 1.66 более, чем в 2 раза меньше отклонения соответствующих величин $pK_{a(2)}$ для диссоциации $HOOCCH_2COO^-$ от этой же прямой. Причины таких отклонений трудно объяснить. Можно, например, предположить, что слишком высокая для водного раствора по сравнению с ДМСО кислотность $HOOCCH_2COO^-$ и $HOOCCH_2COO^-$ обусловлена отсутствующей в случае ДМСО дополнительной (по сравнению с одноосновными кислотами) электрофильной стабилизацией дианионов щавелевой и малоновой кислот. Открытым в таком случае останется, однако, вопрос о причинах отклонения в случае сравнения величин $pK_{a(1)}$ точки для малоновой кислоты в сторону меньших кислотностей в воде* и больших кислотностей в ДМСО.

Поэтому логичнее всего дополнительно к вышеупомянутой причине приходится, следуя Кольтоффу с сотр.^{17, 18} предположить, что внутримолекулярная водородная связь в моноанионе малоновой кислоты ощутимо проявляется лишь в таких неводных средах как ДМСО, $MeCN$ и метанол, но практически не встречается в случае водной среды. Теперь сразу объясняется как "слишком" низкая кислотность малоновой кислоты в воде и чрезмерно высокая кислотность ее в ДМСО, так и аномально низкая кислотность соответствующего моноаниона в ДМСО и слишком высокая кислотность его в водном растворе.

Что касается сравнения pK_a бетаина в ДМСО и H_2O , то можно отметить, что введение в экспериментально измеренные

* Внутримолекулярная Н-связь должна в данном случае увеличивать силу кислоты.

pK_a бетаина в этих растворителях соответствующей электро-статической поправки³³ за счет экстра-стабилизации цвиттер-ионной депротонированной формы (т.е. самого бетаина) кислоты* уменьшает отклонение соответствующей точки от общей прямой на рис. I в координатах $pK_a(DMSO) - pK_a(H_2O)$.

По сравнению с переходом из воды в дипольный апротонный растворитель ДМСО, переход из воды в водноорганические смеси или протоно-донорные растворители ($HCONH_2$, $HO(CH_2)_2OH$ и т.д.) характеризуется относительным постоянством сольватирующих свойств среды²⁷, что должно привести к близкой с водой чувствительности реакционной серии к влиянию строения кислоты. Действительно, как показывает соответствующая проверка^{7, 8, 11, 30—33}, об этом свидетельствуют достаточно однозначно и величины ρ^* Тафта для различных растворителей, доноров водородной связи.

Как было показано выше, переход из воды в ДМСО увеличивает в 1.66 раза чувствительность реакционной серии кислотной диссоциации алифатических карбоновых кислот к эффектам строения. Статистический анализ показывает (см. также рис. 2), что только несколько больше, в 1.80±0.17 раза увеличивается чувствительность этой же серии к влиянию заместителей при переходе из ДМСО в газовую фазу. При этом видно, что это сопровождается ряд инверсий привычного для водной или водноорганической среды и ДМСО порядка кислотности некоторых кислот. Так, из-за существенного вклада поляризационных взаимодействий в брутто-эффект заместителей в газовой фазе^{5, 7—9, 11, 12} кислоты, содержащие объемистые, высокополяризуемые заместители (пивалиновая кислота (Piv), бицикло [2.2.2] -октан-1- $COOH$ (Oct), бицикло [2.2.2] -октен-1- $COOH$ (Octe), адамантан-1- $COOH$ (Ad), кубан-1- $COOH$ (Sub) и др.) по своей силе превосходят муравьиную и уксусную кислоты^{7, 8, 11, 12, 32}, в рамках подхода,

* Для водного раствора указанная поправка составляет³³ 0,88 единицы pK_a , а для ДМСО 1,5 единицы pK_a .

+ При этом, в водном этаноле¹ и ДМСО сила кислоты убывает в порядке: $AcOH > Sub > Piv > Oct > Octe > Ad$, а в газовой фазе^{7—10} $Sub \approx Octe > Ad > Piv > Oct > AcOH$.

базирующегося на уравнении

$$A = a_0 + a_1 \sum \delta^{\pi} + a_2 \sum \Delta R + a_3 \sum \delta_R^o + a_4 n_1 + a_5 \Delta n_2, \quad (1)$$

где A — измеряемая величина (газофазная основность, потенциал ионизации, pK_a и т.д.), a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 и a_5 — постоянные реакционной серии, $\sum \delta^{\pi}$ и $\sum \delta_R^o$ — суммы индукционных и резонансных постоянных заместителей, находящихся у реакционного центра, $\Delta R = MR - MR$ (метил) — где MR — вычисленная аддитивная молекулярная рефракция заместителя, служившая приближенной количественной характеристикой поляризуемости последнего; n_1 и $\Delta n_2 = n_2 - n_2$ метил — числа атомов водорода, связанных непосредственно или в α -положении к центру реакции.

показано, что в газовой фазе брутто-эффект алкильного заместителя определяется в первую очередь именно его поляризуемостью. Этот вывод был недавно подтвержден также в рамках другого подхода^{5, 9}, использующего разделение эффектов строения на полевые, поляризационные и резонансные:

$$\sigma \Delta G = a + b\sigma_F + c\sigma_{\alpha} + d\sigma_R, \quad (2)$$

где a, b, c и d — постоянные, $\sigma_F, \sigma_{\alpha}$ и σ_R — соответственно полевые, поляризационные и резонансные постоянные заместителей, $\sigma \Delta G$ — измеряемая величина (напр., относительная газофазная кислотность или основность).

Соответствующая статистическая проверка показывает (см. также^{7, 8, 11, 12}), что уравнение (1) или его частные варианты применимы также к величинам pK_a кислотной диссоциации карбоновых кислот. Следует, однако, признать, что удельный вес поляризационного эффекта заместителя для этой серии в водной среде намного ниже, чем в случае газовой фазы (см. табл. 2). По данным табл. 2, в случае ДМСО вкладом этого члена вообще можно пренебречь. Видно, что величина a_1 также весьма существенно падает при переходе из газовой фазы в воду или в ДМСО. Тем не менее, индукционный эффект является фактором строения, который в основном определяет изменение

кислотности алифатических кислот со строением в среде ДМСО и H_2O .

Ранее нами показано^{12, 29}, что такое падение величин a_1 и a_2 не противоречит модельным представлениям, которые визуализируют индукционный эффект заместителя как взаимодействие типа ион-диполь или диполь-диполь, а поляризационный эффект через взаимодействия типа ион - индуцированный диполь.

В заключение следует сказать несколько слов об оценке величины pK_a пока не наблюдаемой в свободном виде перфторпальмовой кислоты, $(\text{CF}_3)_3\text{CCOOH}$. В связи с этой проблемой представляет также интерес следить за некоторыми закономерностями, характерными эффекту накопления атомов фтора или CF_3 - групп в непосредственной близости к центру кислотности в случае нескольких реакционных серий (кислотная диссоциация алифатических карбоновых кислот, СН-кислот и спиртов).

Так, на основе данных по последовательному замещению атомов водорода в уксусной кислоте на CF_3 - группу и атом фтора (см. табл. 3 и 4) видно, что указанные эффекты строения являются неаддитивными, причем наибольшее изменение величин pK_a или ΔG обусловлено именно введением первого заместителя вместо атома водорода. Судя по табл. 3-5, эффекты последовательного введения второго или третьего атома F или CF_3 -группы примерно равны и составляют 60-70% от инкремента, характеризующего введение первого заместителя вместо атома водорода.

На основе вышесказанного, можно предсказать для $(\text{CF}_3)_3\text{CCOOH}$ в водном растворе величину pK_a в пределах от 1.2 до 1.6 (см. табл. 4)⁺.

⁺ Расчет величины pK_a или ΔG для этой кислоты на основе приведенных в табл. 2 корреляционных уравнений вряд ли имеет смысл из-за большого разброса σ^+ -констант $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ -группы, предсказанных в литературе^{34, 38} либо на основе σ_1 констант ($0.24 < \sigma_1(\text{CF}_3)_3\text{C} < 0.55$) этого заместителя, либо на основе σ^- константы $(\text{CF}_3)_3\text{CSH}_2$ - группы.

Таблица 2

Результаты регрессионного анализа величин pK_a для H_2O и ДМСО и газофазной кислотности алифатических карбоновых кислот $XC(=O)OH$ согласно уравнению (I) и его частным вариантам[†]

№№ ПП	Среда	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	R	s	D_{max}	n
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I. Газовая фаза	а	0.9 (0.7)	9.26 (0.69)	0.208 (0.041)	-10.53 (6.45)	0	0	0.975	1.5	23.8	18
	б	1.1 (0.8)	8.56 (0.52)	0.194 (0.045)	-	-	-	0.975	1.7	23.8	19
	в	4.5 (0.5)	7.19 (0.50)	-	-	-	-	0.966	1.9	23.8	17
2. ДМСО	а	12.20 (0.16)	-2.85 (0.12)	0	-1.12 (1.06)	0	0.202 (0.070)	0.993	0.30	9.5	20
	б	11.96 (0.10)	-2.97 (0.09)	0	-	-	-	0.987	0.42	9.5	21
3. H_2O	а	4.75 (0.08)	-1.68 (0.06)	0.010 (0.003)	0	0.299 (0.197)	0.144 (0.05)	0.993	0.16	5.4	20
	б	4.65 (0.09)	-1.77 (0.07)	0.008 (0.003)	-	-	-	0.988	0.23	5.4	21
	в	4.67	-1.83	-	-	-	-	0.995	0.14	5.4	17

+ a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 и a_5 — см. текст. В табл. под коэффициентами a_i приведены их доверительные пределы. R — коэффициент корреляции, s — стандартное отклонение, $D_{\max}$ — максимальный диапазон изменения исследуемой величины, n — число точек в выборке. Нулевое значение коэффициента a_i обозначает, что вкладом данного фактора строения можно пренебречь, тире в таблице означает, что соответствующий фактор был при корреляционной обработке данных исключен с самого начала.

Для газовой фазы повсюду использованы ккал/моль единицы, для ДМСО и H_2O — pK_a — единицы.

σ^* и σ_R^o константы взяты из источников^{28, 33--35}. Для фторзамещенных заместителей CF_3, CF_3CF_2, F_2CH и др.) использовались (в отличие от работ^{7, 8, 11, 12}) неаддитивные ("экспериментальные") значения σ^* . Программа для регрессионного анализа написана проф. В.А. Пальмом и в общих чертах описана в работе³⁶. Коррелируемые величины (pK_a или $\sigma\Delta G$) взяты из табл. I.

Таблица 3

Эффекты последовательного замещения атомов водорода в CH_3COOH на атомы фтора в случае реакционной серии кислотной диссоциации алифатических карбоновых кислот в газовой фазе (ΔG), ДМСО и воде (ΔpK_a)^а.

Среда		CH_3COOH	$\longrightarrow$	FCH_2COOH	$\longrightarrow$	F_2CHCOOH	$\longrightarrow$	CF_3COOH
Газовая фаза	ΔG	341.1		331.3		323.8		316.3
	$\sigma \Delta G$		9.8		7.5		6.5	31
ДМСО	pK_a	12.4		(8.9) ^б		6.2		3.6
	ΔpK_a		3.5		2.7		2.6	
H_2O	pK_a	4.75		2.6		1.2		0.±0.4
	ΔpK_a		2.15		1.4		1.2	

а -- Величины ΔG (ккал/моль) для газовой фазы взяты из ⁶⁻¹⁰, значения pK_a взяты из табл. I или из источников ^{1, 37}.

б -- Использовано значение pK_a для ClCH_2COOH .

Таблица 4

Эффекты последовательного замещения атомов водорода в CH_3COOH на CF_3 -группу в случае кислотной диссоциации некоторых алифатических карбоновых кислот в водной среде (ΔpK_a) и газовой фазе ($\delta \Delta G$)^а.

Среда		CH_3COOH	$\longrightarrow$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$\longrightarrow$	$(\text{CF}_3)_2\text{CHCOOH}$	$\longrightarrow$	$(\text{CF}_3)_3\text{CCOOH}$
Газовая фаза	H_2O							
	pK_a	4.75		3.00		2.35 ²⁶		(1.4±0.2) ^в
	ΔpK_a					2.1 ^б		
	ΔG		1.75		0.8±0.1		(0.8) ^в	
Газовая фаза	$\delta \Delta G$	341.1		327.7		-		-
			13.4		-		-	

а — Величины ΔG (ккал/моль) взяты из^{6—10}, значения pK_a для H_2O из¹.

б — Эта работа.

в — Грубая оценка, эта работа. Для $pK_a(\text{CF}_3)_2\text{CHCOOH}$ использовано среднее значение 2.2±0.2, инкремент ΔpK_a принят равным 0.8.

Таблица 5

Эффекты последовательного замещения CH_3 -групп в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}_2$ на CF_3 -группы в случае реакционной серии кислотной диссоциации производных ацетилацетона в воде, ДМСО (ΔpK_a) и газовой фазе (ΔG)^а.

Среда		$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}_2$	$\longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$	$\longrightarrow$	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CH}_2$
H_2O	pK_a	9.0		6.8		5.4
	ΔpK_a		2.2		1.4	
ДМСО	pK_a	13.0		6.3 ^б		2.2 ^б
	ΔpK_a		6.7		4.1	
Газовая фаза	ΔG	336.7		322.0		-
	$\Delta \Delta G$		14.7		-	-

а — Величины ΔG (в ккал/моль) взяты из^{6—10}, значения pK_a для H_2O и ДМСО из³⁷.

б — Эта работа. Более подробное представление результатов будет дано в отдельной публикации.

Таблица 6

Эффекты последовательного замещения атомов водорода в CH_3OH на CF_3 -группы в газовой фазе (ΔG), ДМСО и воде (ΔpK_a) в случае реакционной серии кислотной диссоциации алифатических спиртов^a

Среда		CH_3OH	$\longrightarrow$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\longrightarrow$	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$	$\longrightarrow$	$(\text{CF}_3)_3\text{COH}$
Газовая фаза	ΔG	374.0		354.1		338.3		324.0
	$\delta \Delta G$		19.9 ¹⁰ 15.9 ²⁸		15.8		14.3	
ДМСО	pK_a	28.9		22.8		16.0 ⁷		10.4
	ΔpK_a		6.1		6.8		5.6	
H_2O	pK_a	15.5		12.3		9.2		5.4
	ΔpK_a		3.2		2.9		3.8	

^a — Величины ΔG (ккал/моль) взяты из источников⁶⁻¹⁰, а величины pK_a для ДМСО и H_2O — из источников^{1, 7, 25}.

Несмотря на некоторую противоречивость данных, следует заметить, что в случае реакционной серии кислотной диссоциации алифатических фторзамещенных спиртов эффекты строения, скорее всего, близки к аддитивным (см. табл. 6 и работы 7, 28, 34, 39).

Литература

- I. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. В.А. Палым (ред.), т. I(I), доп. том I(I—2), Москва—Тарту, ВИНТИ. Изд-во ТГУ, 1975, 1986 гг.
2. J.B. Cumming and P. Kebarle, *Can. J. Chem.*, 56, 1 (1978).
3. M.J. Locke and R.T. McIver, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4226 (1983).
4. M. Fujio, R.T. McIver, Jr., and R.W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4017 (1981).
5. C. Jinfeng, R.D. Topsom, A.D. Headley, I.A. Koppel, M. Mishima, R.W. Taft and S. Veji, *J. Mol. Struct. (Theo - chem.)*, in press.
6. I.A. Koppel and R.W. Taft, University of California, Irvine, CA. 92717, 1982.
7. И.А. Коппель. Докт. дисс., ИХФ АН СССР, Москва, 1986.
8. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Кислотность и основность молекул в газовой фазе. Количественные аспекты. Гл. 5 в книге О.С. Чижов (ред.). Ионно-молекулярные реакции органических соединений в газовой фазе, г. Уфа, 1988.
9. R.W. Taft and R.D. Topsom, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 16, I (1987).
10. J.W. Bartmess, The 1987 Gas Phase Acidity Table, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996-1600.
11. И.А. Коппель, М.М. Карельсон. Реакц. способн. орган. соед., II, 985 (1975).
12. а) И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, там же, 20, 3 (1983).
б) И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, там же, 18, 366 (1981).
13. I.M. Kolthoff, T.B. Reddy, *Inorg. Chem.*, 1, 189 (1982).
14. C.D. Ritchie, R.E. Uschold, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1721 (1967).

15. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, and S. Bhowmik, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 23 (1968).
16. J. Courtot-Coupez and M. LeDemez, *Bull. Soc. Chim. France*, 1969, 1033.
17. M. K. Chantooni and I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.* 79, 1176 (1975).
18. I. M. Kolthoff and M. K. Chantooni, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 7465 (1976).
19. O. W. Steward, J. E. Dziedzic, J. S. Jolinson, and J. O. Frohlinger, *J. Org. Chem.*, 36, 3480 (1971).
20. I. M. Kolthoff and M. K. Chantooni, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5063 (1976).
21. Б. А. Королев, Т. В. Левандовская, М. В. Горслик, *ЖОХ*, 48, 157 (1978).
22. Н. Г. Фалеев. Диссертация, ИНЭОС АН СССР, 1971.
23. И. А. Коппель, Л. А. Морецкая, В. И. Лантвоев, Ю. Б. Коппель, В. О. Пихл. *Реакц. способн. орган. соедин.*, 20, 498 (1983).
24. И. Денеш. *Титрование в неводных средах*. М., 1971.
25. И. А. Коппель, Л. А. Морецкая, Ю. Б. Коппель, В. О. Пихл. *Реакц. способн. орган. соедин.*, 14, 86 (1977).
26. D. C. England and C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5585 (1966).
27. I. A. Koppel and V. A. Palm, M. B. Chapman, J. Shorter (Eds.), *Advances in LFER*, Plenum, New York, 1972, Ch. 5.
28. R. W. Taft, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 14, 248 (1983).
29. И. А. Коппель. *Реакц. способн. орган. соедин.*, 24, 261 (1987).
30. К. М. Дюмаев, Б. А. Королев. *Успехи химии*, 49, 2065 (1980).
31. И. А. Коппель, Р. Й. Пиквер, Л. Ю. Сюгис, Э. Р. Суурмаа, Э. Т. Липпмаа, там же, 18, 5 (1981).
32. I. A. Koppel and U. H. Mölder, *QSAR and Strategies in the Design of Bioactive Compounds*, J. K. Seydel (Ed.), Weinheim, VCH, 1984, с. 281.
33. И. А. Коппель, М. М. Карельсон, В. А. Пальм. *Реакц. способн. орган. соедин.*, 11, 99 (1974).
34. В. А. Пальм. *Основы количественной теории органических реакций*. Химия. Лен., 1977.

35. Ю.А. Мданов, В.И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1966.
36. А.У. Ури, А.В. Туулметс, В.А. Пальм. Реакц. способн. орган. соедин., 20, 117 (1983).
37. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. В.А. Пальм (ред.), т. 2(1), доп. том I(3—5). Москва-Тарту, ВИНТИ. Изд-во ТГУ, 1976, 1986.
38. Л.М. Ягупольский, А.Я. Ильченко, Н.В. Кондратенко. Усп. хим., 43, 64 (1974).
39. И.А. Кнуляц, Б.Л. Дяткин. Изв. АН СССР, серия химическая, 5, 923 (1964).

УДК 541.12.038.2 + 543.42.45

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ГИДРОКСИЛЬНОГО ПРОТОНА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ АЦЕТОНИТРИЛА СО СПИРТАМИ

В.А. Эйбер, Ю.Б. Коппель, И.А. Коппель

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

Поступило 12 января 1988 г.

Измерены химические сдвиги протона ОН-группы спирта в бинарных смесях ацетонитрил- RON (где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, (\text{CF}_3)_2\text{CH}$ и $(\text{CF}_3)_3\text{C}$) в интервале варьирования молярной доли спирта $0.1 \leq N_{\text{RON}} \leq 1.0$. Найдено, что увеличение концентрации алкилзамещенных спиртов вызывает сдвиг резонанса ^1H в сторону более слабого поля. Установлено, что во всех указанных системах химический сдвиг протона ОН-группы изменяется монотонно, в зависимости от состава бинарного растворителя. Изучены отклонения химических сдвигов от величин, предсказанных на основе их молярно-дольной аддитивности. Для систем ацетонитрил- RON максимальные значения отклонения от аддитивности относятся к $N_{\text{RON}} \approx 0.4 \div 0.5$.

Установлено, что в отличие от алкилзамещенных спиртов в случае спиртов с сильноэлектроотрицательными заместителями имеет место сдвиг резонанса ^1H в сторону более сильного поля.

Ранее, при изучении влияния бинарных смесей диполярно-

го апротонного растворителя гидроксилсодержащими средами (спирты) на некоторые химические (напр., $\log k$ сольволиза алкилгалогенидов) и спектроскопические характеристики (E_T -параметры Димрота-Рейхардта) растворенного вещества было найдено^{1, 2}, что иногда зависимости типа свойство-состав бинарного растворителя характеризуются ярко-выраженными экстремальными точками.

С другой стороны, в отличие от сказанного, прямое изучение концентрационной зависимости такого свойства растворителя как химического сдвига протона ОН-группы спиртов в их бинарных смесях с некоторыми апротонными растворителями (ДМСО, ацетон и др.) показывает^{3, 4}, что экстремумы на графиках свойство-состав наблюдаются скорее всего как редкие исключения из общего правила. Для дальнейшего изучения указанной проблемы нами в настоящей работе исследована зависимость химических сдвигов протона ОН-группы спирта от варьирования молярной доли последнего в бинарных смесях с ацетонитрилом.

В частности, с целью изучения влияния электронного строения спирта на химические сдвиги ОН-протона при большом разбавлении спирта, измерены также химические сдвиги ОН-протона двух фторсодержащих спиртов, $(CF_3)_3COH$ и $(CF_3)_2CHOH$.

Экспериментальная часть

Ацетонитрил и алифатические спирты очищались и обезвоживались по стандартным методикам^{5, 6}. $(CF_3)_2CHOH$ (Aldrich) и $(CF_3)_3COH$ (PCR) использовались без дополнительной очистки. Спектры протонного магнитного резонанса изучаемых систем сняты при комнатной температуре на спектрометре TESLA BS 487 В при рабочей частоте 80 МГц относительно внутреннего эталона – тетраметилсилана. Результаты измерений приведены в табл. I и 2.

Таблица I

Химические сдвиги δ_{OH} (в м.д.) протона OH-группы спирта в его бинарных смесях с ацетонитрилом

MeOH		EtOH		i-PrOH		t-BuOH	
N_{ROH}	δ_{OH}	N_{ROH}	δ_{OH}	N_{ROH}	δ_{OH}	N_{ROH}	δ_{OH}
0.113	2.64	0.096	2.89	0.118	2.98	0.099	2.74
0.204	3.03	0.189	3.31	0.189	3.26	0.203	3.06
0.301	3.33	0.279	3.61	0.329	3.71	0.315	3.34
0.434	3.75	0.401	4.01	0.407	3.93	0.518	3.78
0.535	3.99	0.481	4.21	0.517	4.21	0.581	3.91
0.616	4.16	0.606	4.50	0.720	4.63	0.655	4.06
0.682	4.31	0.678	4.66	0.838	4.85	0.776	4.31
0.801	4.54	0.773	4.88	0.908	5.01	0.883	4.53
0.888	4.71	0.871	5.08	1.0	5.26	1.0	4.73
1.0	4.85	1.0	5.38				

Таблица 2

Химические сдвиги δ_{OH} (в м.д.) и ширина линии $\Delta\nu_{1/2}$ (в Гц) на полувысоте протона OH-группы фторсодержащего спирта в бинарных смесях с ацетонитрилом

$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$			$(\text{CF}_3)_3\text{COH}$		
N_{ROH}	δ_{OH}	$\Delta\nu_{1/2}$	N_{ROH}	δ_{OH}	$\Delta\nu_{1/2}$
0.18	5.45	55	0.1	8.2	-
0.324	5.24	44	1.0	4.18	42
1.0	4.76	15			

Обсуждение результатов

На рис. I изображена концентрационная зависимость химических сдвигов алифатических алкилзамещенных и фторсодержащих спиртов в их смесях с ацетонитрилом. Как видно в случае всех алкилзамещенных спиртов, химический сдвиг про-

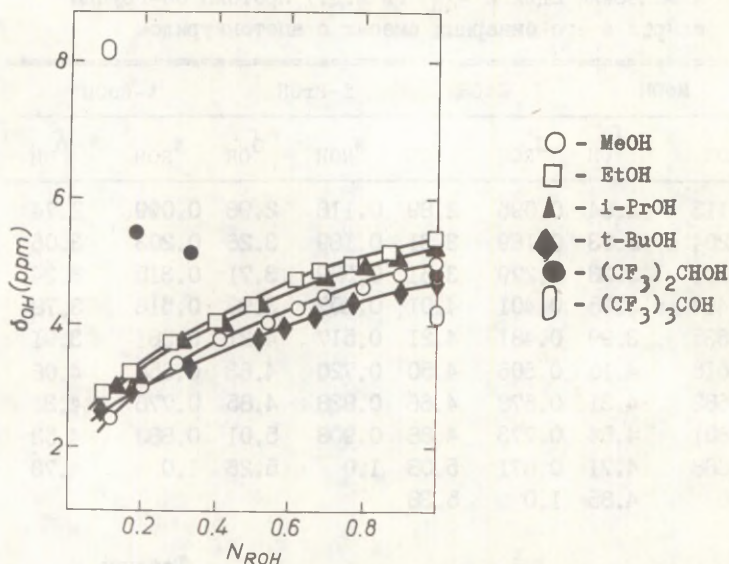


Рис. 1. Зависимость химических сдвигов δ_{OH} протона OH-группы спирта от молярной доли N_{ROH} последнего в бинарных смесях ацетонитрил-спирт.

тона OH-группы изменяется монотонно и уменьшается с увеличением содержания ацетонитрила, т.е. имеет место сдвиг в сторону более слабого поля. Это вновь подтверждает вывод³, что гетероассоциация типа спирт-основание ведет к сдвигу сигнала гидроксильного протона алифатического алкилзамещенного спирта в сторону более сильного поля, в то время как самоассоциация вызывает сдвиг резонанса в обратную сторону.

Во всех ранее изученных системах³ (где апротонная компонента растворителя - ДМСО, ацетон, триэтиламин, диметилформамид или пиридин) и в ацетонитриле химические сдвиги OH-протона при концентрации $N_{\text{ROH}} = 0.1$ увеличиваются в

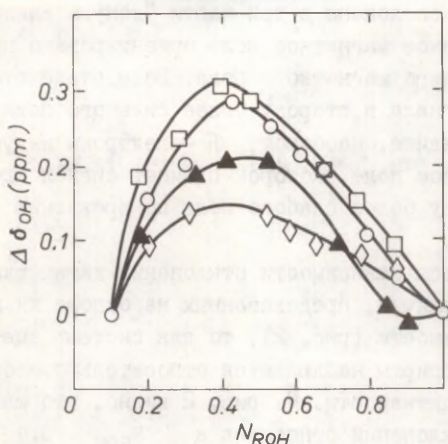


Рис. 2. Отклонения $\Delta\delta_{OH}$ химических сдвигов протона OH-группы спирта в бинарных смесях спирт-ацетонитрил от значений, предсказанных на основе их молярно-дольной аддитивности. Обозначения точек см. на рис. 1.

ряду $\delta_{MeOH} < \delta_{t-BuOH} < \delta_{i-PrOH} < \delta_{EtOH}$. Сравнение величин химических сдвигов протона OH-группы спирта в среде различных бинарных растворителей при концентрации $N_{ROH} = 0.1$ показывает, что в системе ацетонитрил-спирт указанные химические сдвиги OH-протона находятся в более сильном поле, чем в указанных выше растворителях. Например, химические сдвиги протона OH-группы метанола при зафиксированной молярной доли спирта $N_{ROH} = 0.1$ изменяются следующим образом:

Растворитель	CH_3CN	ацетон	триэтиламин	ДМСО	ДМФ	пиридин
хим.сдвиг (м.д.)	2.59	3.46	3.54	4.09	4.13	5.49

Этот факт, видимо, объясняется влиянием магнитной анизотропии тройной $C \equiv N$ связи ацетонитрила на резонансную частоту протона OH -группы. В комплексах спиртов с $MeCN$ протоны OH -группы расположены в той части "конуса анизотропии", где индуцированное магнитное поле ориентировано против направления внешнего магнитного поля. Вследствие этого имеет место сдвиг сигнала в сторону более сильного поля⁷. В свою очередь, в пиридине, наоборот, π -электроны индуцируют локальное магнитное поле, которое сдвинет сигнал протона OH -группы в сторону более слабого поля по сравнению с другими растворителями.

Что касается зависимости отклонений химических сдвигов $\Delta\delta_{OH}$ от величин, предсказанных на основе их молярно-дольной аддитивности (рис. 2), то для систем ацетонитрил-алифатические спирты наблюдаются относительно небольшие отклонения от аддитивности. Из рис. 2 видно, что максимальные значения отклонений относятся к $N_{RON} = 0.4 \div 0.5$

Базируясь на результатах максимальных отклонений от аддитивности, можно изученные нами растворители разделить на две части. Для бинарных систем спиртов с $DMCO$ и DMF максимальные значения отклонений относятся к концентрации, где на одну молекулу растворителя приходится около 2 молекул спирта.

В отличие от этих систем смесей спиртов с триэтиламин, пиридином и ацетонитрилом характерно появление максимальных отклонений от аддитивности при эквимольном соотношении основания и спирта. Для системы ацетон-спирт зависимость химических сдвигов от N_{RON} является практически линейной.

Относительно слабо меняются химические сдвиги OH -протона алифатических алкилзамещенных спиртов при изменении природы радикала R . Так, в системе ацетонитрил-спирт при $N_{RON} = 0.1$ переход от $MeOH$ к $EtOH$ характеризуется инкрементом лишь 0.31 м.д.

В случае смесей ацетонитрила с фторсодержащими спиртами можно предполагать, что поведение указанных спиртов в ацетонитриле напоминает ситуацию в случае с ранее изученными растворителями⁴. На основе имеющегося эксперименталь-

ного материала можно охарактеризовать системы фторсодержащий спирт-апротонный растворитель следующим образом:

а) Фторсодержащие спирты и алифатические алкилзамещенные спирты имеют противоположные концентрационные зависимости. Другими словами, увеличение концентрации растворителя вызывает сдвиг сигнала ОН-протона фторсодержащего спирта в сторону более слабого поля.

б) Повышение электроотрицательности радикала R ведет к значительному повышению химического сдвига ОН-протона при более низких молярных долях спирта.

в) Линия, соответствующая резонансу протона ОН-группы фторсодержащего спирта, расширяется при изменении $N_{\text{РОН}}$. Ширина линии $\Delta\nu_{1/2}$ становится максимальной при сопоставимых концентрациях бинарного комплекса и свободной молекулы спирта. Это, по-видимому, значит, что ширина линии определяется процессом разрыва водородной связи и ее повторного образования⁸.

Литература

1. а) И.А. Коппель, этот журнал, 2, 169 (1965).
б) И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель. Этот журнал, 20, 523 (1983).
2. Z.B. Maksimovic, C. Reichardt, A. Spiric, Z. Anal. Chem., 270, 100 (1974).
3. И.А. Коппель, В.А. Эйбер, У.Х. Мёльдер. Этот журнал, 21, 47 (1984).
4. В.А. Эйбер, И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель. Этот журнал, 24, 396 (1987).
5. А. Вайсбергер, Э. Проскауер, Дж. Риддак, Э. Тупс. Органические растворители. М., Издательство, 1958.
6. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика. Мир. М., 1976.
7. D.G. Farnum, C.F. Wilcox, J. Am. Chem. Soc., 89, 5379 (1967).
8. Н.С. Голубев, Г.Д. Коломийцева, С.И. Маликов, Д.Н. Щепкин. Теоретическая спектроскопия. М., 1977, с. 78.

УДК 547.293-39 : 543.92

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НАДПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

О.Я. Яворская, И.М. Романюк, А.В. Мисяйло, Н.В. Луцки
Бориславский филиал Государственного научно-исследо-
вательского и проектного института хлорной промыш-
ленности, Борислав

Поступило 7 апреля 1988 г.

Определены константы скорости реакции термического распада надпропионовой кислоты в ряде растворителей в интервале температур 313-353 К. Показано, что скорость распада пероксида удовлетворительно описывается двухпараметровым уравнением регрессии, учитывающим основность и поляризуемость среды.

Надпропионовая кислота, как и другие органические пероксиды, характеризуется термической неустойчивостью, что ухудшает селективность жидкофазных реакций с ее участием. Из литературы известно, что скорость распада надкислот зависит от целого ряда факторов: нуклеофильности среды, материала реактора, начальной концентрации и др. Для выбора оптимального растворителя и оценки потерь активного кислорода за счет самопроизвольного разложения надпропионовой кислоты необходимы кинетические данные о скорости протекания этого процесса.

Опыты проводили в интервале температур 313-353 К в наиболее часто применяемых растворителях — хлорпроизводных метана, ароматических углеводородах и этилацетате. Разложение надпропионовой кислоты вели в запаянных пирексовых ам-

пулах при термостатировании. Растворы надкислоты получали по методу², а ее концентрацию варьировали в пределах 0,1--1,1 моль/л. Растворители подвергались очистке по известным методикам³. За протеканием реакции разложения надкислоты следили по изменению ее концентрации: последнюю определяли иодометрическим титрованием⁴. Решение линейных уравнений регрессии проводили на ЭВМ.

Термическое разложение надпропионовой кислоты протекает с измеримой скоростью при температуре выше 313 К и кривые ее распада подчиняются кинетическому уравнению реакции первого порядка. Числовые значения констант скорости в исследованном интервале температур и активационные параметры процесса приведены в таблице. Точность определения констант составляет в среднем $\pm 10\%$. Относительно низкие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя указывают на то, что измеренные экспериментальные константы скорости распада надпропионовой кислоты являются эффективными, а сам процесс, по-видимому, протекает по сложному радикально-цепному механизму. Об этом, в частности, свидетельствует факт ингибирования реакции распада надкислот незначительными добавками фенолов, гидрохинона, пиколиновой кислоты⁵.

Из кинетических данных видно, что скорость разложения надпропионовой кислоты существенно зависит от растворителя и увеличивается в ряду $\text{CCl}_4\text{--CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ более, чем на порядок. Для количественного определения чувствительности реакции к свойствам среды мы попытались установить зависимость между факторами, учитываемыми как неспецифическую (полярность γ и поляризуемость P), так и специфическую (общие кислотность E и основность B) сольватацию реагирующего вещества растворителем. Расчет проводили по методу четырехпараметровой корреляции Пальма и Коппеля⁶. Для расчета брали константы скорости реакции распада надпропионовой кислоты при 293 К, так как все постоянные растворителей приведены при этой температуре. Числовые значения характеристик растворителей (γ , P , B) приведены в монографии⁷. В связи с отсутствием данных по параметру кислотности для каждого из исследуемых растворителей влияние этого фактора не учитывалось. Проведенные расче-

ты показывают, что общий коэффициент корреляции равен 0,976, а трехпараметровое уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$\lg k \cdot 10^5 = -2.936 + 0.19643(Y) + 3.6387(P) + 0.00954(B)$$

$$R = 0.976 \quad S = 0.29$$

Поскольку коэффициенты регрессии не дают возможности оценить значимость отдельных параметров в полученном уравнении, проведено их последовательное исключение с определением частных коэффициентов корреляции⁸.

$$\lg k = f(Y, P) \quad R = 0.478$$

$$\lg k = f(Y, B) \quad R = 0.963$$

$$\lg k = f(P, B) \quad R = 0.975$$

Полученные значения указывают на практическую незначимость параметра полярности. Это подтверждает вывод о том, что вследствие гомолитического механизма распада органических пероксидов, полярность среды не играет существенной роли в этом процессе⁹. Таким образом, влияние среды на скорость изучаемой реакции с удовлетворительной точностью можно описать двухпараметровым линейным уравнением, учитывающим поляризуемость и основность растворителя:

$$\lg k \cdot 10^5 = -2.7768 + 3.3687(P) + 0.00954(B)$$

$$R = 0.975 \quad S = 0.29$$

Анализ этого уравнения показывает, что основное влияние на величину константы скорости оказывает основность (парный коэффициент корреляции $\bar{r} = 0,96$). Однако важную роль при активации молекулы играет фактор неспецифической сольватации. На это указывает значительное снижение коэффициента R при его исключении и относительно большое значение парного коэффициента корреляции по поляризуемости $\bar{r} = 0,48$. Соответствующая зависимость $2,777 + \lg k \cdot 10^5 - 3.369(P) = f(B)$ представлена на рисунке.

Из приведенной зависимости несколько выпадает точка 5 (n-ксилон), скорость распада в котором выше расчетной.

Кинетические параметры реакции термического распада
надпропионовой кислоты в различных растворителях

№ пп	Растворитель	Т.К.	$k \cdot 10^5 \text{сек}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\lg A$
1. Четыреххлористый углерод		313	0,10	$61,9 \pm 2,9$	$4,3 \pm 0,4$
		323	0,23		
		333	0,45		
		343	0,96		
		353	1,56		
2. Дихлорметан		313	0,22	$55,2 \pm 2,5$	$3,6 \pm 0,4$
		323	0,47		
		333	0,67		
		343	1,44		
		353	2,56		
3. Хлорбензол		313	0,36	$61,1 \pm 1,2$	$4,7 \pm 0,2$
		323	0,72		
		333	1,49		
		343	2,83		
		353	4,95		
4. Бензол		313	0,39	$59,8 \pm 0,8$	$4,6 \pm 0,1$
		323	0,79		
		333	1,60		
		343	2,90		
		353	5,35		
5. n -Ксилол		313	1,08	$60,7 \pm 2,9$	$5,1 \pm 0,5$
		323	2,23		
		333	4,20		
		343	9,02		
		353	14,58		
6. Этилацетат		313	2,97	$51,5 \pm 2,9$	$4,0 \pm 0,5$
		323	5,66		
		333	7,88		
		343	14,9		
		353	24,6		

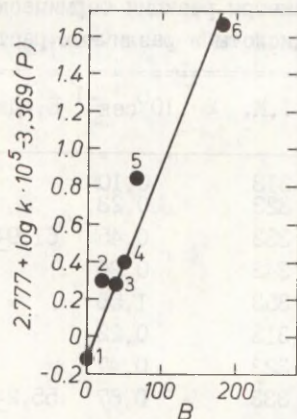


Рис. 1. Двухпараметровая корреляция скорости реакции термического распада надпропионовой кислоты в разных растворителях. (Цифры соответствуют порядковому номеру в таблице).

Исключение этого растворителя позволяет повысить величину коэффициента корреляции R до 0,992, что соответствует области "отличной" корреляции⁷. Положительные значения коэффициентов регрессии при параметрах P и B указывают на относительную стабилизацию активированного состояния молекулы пероксида вследствие его сольватации растворителем.

Полученные результаты позволяют прогнозировать скорость протекания побочной реакции разложения надпропионовой кислоты в растворителях с известными значениями параметров полярности и основности.

Литература

1. В.Г. Дрюк, Г.Г. Резникова, М.С. Малиновский. Вopr. химии и хим. технол. Республ. межвед. тематич. научно-техн. сб. 44, II6 (1976).
2. В. Phillips, P.S. Starcher, B.D. Ash, J. Org. Chem., 23, No. 12, 1823 (1958).
3. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс. Органи-

- ческие растворители. М., 1958, изд. "Иностр. лит."
4. Б.М. Голова, Л.В. Мотовиляк, С.Ф. Политанский, М.В. Степанов. Завод, лаб., 40, № 10, 1193 (1974).
 5. S. Havel, Sb. ved. pr., Vysoka Skola Chem. techn., Pardubice, No. 15, 113 (1967).
 6. И.А. Коппель, В.А. Пальм. Реакц. способн. органич. со-един., 8, № 1, 291 (1971).
 7. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Л., 1977, изд. "Химия".
 8. Л.М. Батунер, М.Е. Позин. Математические методы в химической технике. Л., 1971, изд. "Химия".
 9. В.Л. Антоновский. Органические перекисные инициаторы. М., 1972, изд. "Химия".

УДК 541.127 : 547.254.6

РЕАКЦИЯ ГРИНЬЯРА, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ РЕАКТИВОМ ГРИНЬЯРА

А. Туулметс, М. Хырак, А. Онг, М. Лимберг
Тартуский госуниверситет, кафедра органической химии,
202400 г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 27 мая 1988 г.

Моносольватированные алкилмагнигийгалогениды катализируют реакцию алкилгалогенидов с магнием. Активность катализатора зависит от его строения. Хлориды проявляют большую активность по сравнению с бромидами. Если реагентом является тот же алкилгалогенид, из которого изготовлен катализатор, процесс протекает по кинетике первого порядка. В противном случае наблюдается автокаталитическая картина реакции или нерегулярные колебания скорости образования продукта. Автоколебания при реакции Гриньяра обнаружены впервые. Описан первый пример такой гетерогенной автоколебательной системы, где катализатор находится в растворе, а твердая поверхность является реагентом.

Недавно мы установили^{I-3}, что образование магниорганических соединений в инертном растворителе в присутствии малых добавок органических оснований (менее одного моля на моль галогенида) протекает в две стадии. В первой, быстрой стадии реакции образуется моносольватированный реактив Гриньяра, выход которого соответствует количеству основания в смеси. Далее протекает относительно медленная реакция нулевого кинетического порядка образования магниорганического соединения,

катализуемая, очевидно, сольватированным магниорганическим соединением, образованным в первой стадии реакции.

Закономерности протекания второй стадии процесса представляют определенный интерес в связи с тем, что при крупномасштабных магниорганических синтезах с каталитическими количествами оснований существенная часть продукта образуется именно в результате упомянутой второй стадии реакции. Кроме того, та же вторая стадия реакции, благодаря неосложненной кинетике и доступности изучения, может оказаться продуктивным средством исследования механизма реакции Гриньяра.

Для проверки наших предположений о катализе в данном процессе и выявления его закономерностей мы изучили кинетику образования некоторых алкилмагнибромидов и -хлоридов в присутствии эквимолекулярных комплексов разных алкилмагнигалогенидов с диэтиловым эфиром.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворители очищали так, как описано ранее^I. Магний применялся в виде гранул диаметром 1,0—1,6 мм.

Реакцию проводили в конической колбе ёмкостью 35 мл. Колба закрывалась специальной пробкой из тефлона, снабженной шайбой из силиконового каучука. Реакционный сосуд был термостатирован при температуре $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось при помощи магнитной мешалки. Скорость перемешивания регулировалась напряжением тока, подаваемого на электрический привод.

Перед опытом в реакционный сосуд поместили $6 \pm 0,06$ г магния (около 0,25 г-атома, общая поверхность около 160 см^2) и при помощи калиброванных пипеток вносили соответствующие количества толуола и эфира, всего 20 мл. После включения перемешивания вводили рассчитанное количество алкилгалогенида в мольном отношении 1:1 к добавленному эфиру. После протекания реакции в системе имелся катализатор — моносольватированный алкилмагнигалогенид. Концентрация последнего в большинстве случаев была 0,51 М (около 0,012 г-моля в реакционной смеси). После достижения системой постоянной температуры (30°C) вводили около 0,016 г-моля исследуемого алкилгалогенида. С этого момента начинался отсчет времени и

в определенные моменты из реакционной смеси брали пробы по 1 мл, которые анализировали ацидиметрически на содержание основного магния. Из той же пробы определяли количество галогенида по методу Фольгарда.

Кинетические кривые изображали в координатах выход продукта — время.

Результаты и обсуждение

Ранее^{1—3} при изучении этой реакции мы вводили в реакционную смесь сразу всю порцию алкилбромида. Быстрой стадии реакции следовала медленная стадия нулевого кинетического порядка, константа скорости которой находилась в квадратичной зависимости от введенного количества основания при постоянной начальной концентрации галогенида.

В настоящей работе мы отделяли упомянутые две стадии реакции так, что сначала приготавлился катализатор — моно- сольватированный алкилмагниигалогенид, а затем добавлялся соответствующий алкилгалогенид и изучалась его реакция с магнием в присутствии выбранного катализатора.

В первой серии опытов изучались реакции *n*-бутилбромида и -хлорида в присутствии разных количеств одноименного катализатора, т.е. комплексов *n*-бутилмагниибромида и -хлорида, соответственно, с диэтиловым эфиром. Как и следовало ожидать, на основании результатов более ранней работы¹, константа скорости нулевого порядка для *n*-бутилбромида зависит от концентрации соответствующего катализатора во второй степени (рис. 1). Однако система, где бром заменен хлором, ведет се-

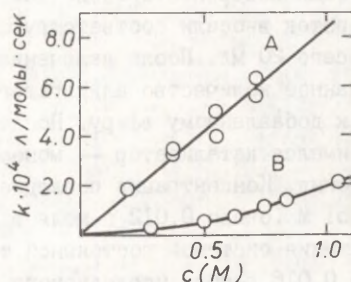


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции от концентрации катализатора.

А — *n*-бутилхлорид, В — *n*-бутилбромид.

бя иначе. Зависимость константы скорости от концентрации катализатора имеет линейный характер в широком диапазоне изменения этой концентрации. Кроме того, хлоридная система реагирует значительно быстрее, чем соответствующая бромидная. Последнее обстоятельство несколько удивительно, так как в чистом этиловом эфире алкилхлориды менее реакционноспособны, по сравнению с бромидами⁴.

Далее варьировались как реагенты, так и катализаторы. Кинетические измерения проводились при фиксированном количестве катализатора (концентрация в реакционной смеси 0,5М).

Мы обнаружили, что в условиях нашего эксперимента в случае совпадения реагента и алкилгалогенида, из которого изготовлен катализатор, процесс протекает нормально по кинетике нулевого порядка. При отсутствии такого совпадения появляются нерегулярные колебания скорости образования продукта во времени. В случае незначительных различий амплитуда колебаний лишь незначительно выходит за пределы ошибок эксперимента и такие зависимости выход — время удовлетворительно аппроксимировались прямой линией, соответствующей кинетике нулевого порядка. Результаты приведены в табл. I. Однако колебания достигают больших амплитуд в случаях, если реагенты отличаются по галогену и в одном из них алкил имеет разветвленное строение. Типичный пример такого процесса приведен на рис. 2. Колебаниям скорости образования алкил-магний-галогенида всегда строго соответствуют такие же колебания скорости образования магнийгалогенида. При соблюдении условий реакции колебания воспроизводимы (рис. 2). Изменение количества катализатора в реакционной смеси вызывает изменение характера колебаний, однако мы не обнаружили каких-либо закономерностей во влиянии концентрации катализатора.

В некоторых случаях, например, при *n*-бутилхлориде и бромидных катализаторах или же при изобутилхлориде с *n*-бутил-магнийхлоридным катализатором, вместе колебаний наблюдалась автокаталитическая картина хода реакции (рис. 3). Возможно, что при более длительной реакции, т.е. при большей начальной концентрации реагента удалось бы наблюдать переход к автоколебательному режиму. В качестве характеристик таких процессов определялись начальные скорости реакции, которые также

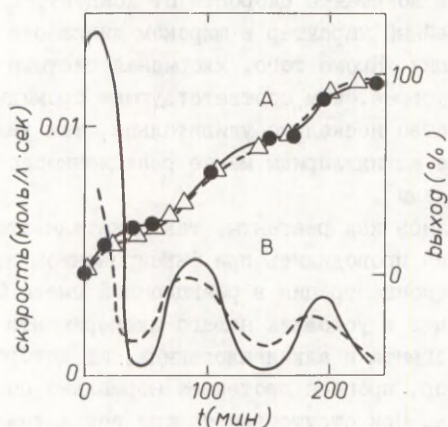


Рис. 2. Пример автоколебательного процесса. Катализатор – этилмагнийбромид.этиловый эфир (0,5 М), реагент – изобутилхлорид.

А – зависимость выхода изобутилмагнийхлорида от времени, В – зависимость скорости реакции от времени. Изображены два параллельных опыта.

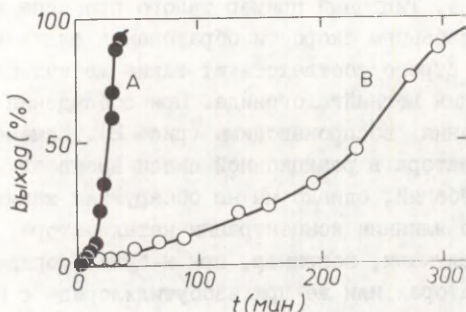


Рис. 3. Примеры автокаталитического хода процесса.

А – н-бутилмагнийхлорид.этиловый эфир – изобутилхлорид. В – н-бутилмагнийбромид.этиловый эфир – н-бутилхлорид.

Таблица I

Константы скорости реакции образования алкилмагниггалогенидов, $\kappa \cdot 10^4$ моль.сек⁻¹

Реагент	К а т а л и з а т о р					
	EtMgBr · Et ₂ O	n-BuMgBr · Et ₂ O	i-BuMgBr · Et ₂ O	n-BuMgCl · Et ₂ O		
EtBr	1.10 ± 0,04 1.02 ± 0.08	0.410 ± 0.012 0.506 ± 0.022	0.108 ± 0.014 0.146 ± 0.010	- -		
n-BuBr	0.77 ± 0.08	0.486 ± 0.016 0.492 ± 0.026	0.258 ± 0.010 0.316 ± 0.014	колеба- ния	≥ 4,0*	
i-BuBr	0.60 ± 0.04	0.248 ± 0.034 0.226 ± 0.012	0.138 ± 0.014 0.156 ± 0.012	колеба- ния	≥ 4,5*	
n-BuCl	0.15 ± 0.02* 0.22 ± 0.04* автокатал.	0.22 ± 0.03* 0.24 ± 0.04* автокатал.	0.25 ± 0.03* 0.24 ± 0.03* автокатал.	5.98 ± 0.08 4.88 ± 0.19		
i-BuCl	сильные колебания	сильные колебания	сильные колебания	0.74 ± 0.07* 0.88 ± 0.04* автокатал.		

* начальная скорость

приведены в табл. I.

Из данных табл. I вытекает, что скорость реакции большей частью определяется природой катализатора. Так, например, как бромиды, так и хлориды реагируют относительно медленно при бромидных катализаторах. Активность бромидных катализаторов, по меньшей мере для алкилбромидов, падает в ряду этил > н-бутил > изобутил. В то же время и бромиды, и хлориды быстро реагируют в присутствии хлоридного катализатора.

Приведенный выше экспериментальный материал подтверждает, на наш взгляд, гипотезу о катализе сольватированными магниорганическими соединениями. Если катализ осуществлялся бы свободным эфиром, то при росте количества магниорганического соединения в реакционной смеси равновесное количество свободного эфира должно уменьшаться, что не оставляет места линейному, тем более автокаталитическому ходу роста количества продукта реакции. Кроме того, алкилмагни-хлориды как более эффективные кислоты Льюиса (ср.⁵) должны сильнее связывать эфир, чем соответствующие бромиды и тем самым снизить скорость реакции. Однако алкилмагни-хлориды оказались значительно более активными катализаторами.

Существенным оказывается наличие органического радикала в катализаторе, так как специально синтезированная и изученная система $MgBr_2 \cdot Et_2O$ не имела каталитической активности ни для алкилбромидов, ни -хлоридов.

Совсем неожиданным оказался автоколебательный характер процесса в определенных случаях. Автоколебательные химические реакции интенсивно изучаются и в последнее время круг таких реакций, где обнаружены автоколебания, быстро расширяется⁶. Мы нашли новую автоколебательную реакцию, которой оказалась хорошо известная реакция Гриньяра при проведении в определенных условиях.

Поскольку изученная реакционная система является сложной ввиду гетерогенности, а детали механизма образования реактива Гриньяра неизвестны, множество объяснений появлению автоколебаний оказываются равносильными. Рассмотрим два из них.

Первое. Для развития процесса требуется удаление про-

дукта реакции (или промежуточных продуктов) с поверхности магния. Это обуславливает наличие двух состояний центров на поверхности, что аналогично каталитическим процессам на твердых катализаторах может быть причиной автоколебаний.

Второе. Мы обнаружили, что разные моносольватированные реактивы Гриньяра проявляют различную каталитическую активность. Мы нашли также, что в условиях нашего эксперимента как катализаторы, так и продукты реакции находятся в растворе*. Следовательно, несольватированный продукт реакции комплексуется с сольватированным алкилмагниегалогенидом. Таким образом, в реагирующей смеси имеется постоянно изменяющаяся система сложных комплексов или ассоциатов. Распределение основания между такими частицами в ходе процесса может быть неравновесным, что может вызывать колебания скорости процесса. Последнее объяснение кажется нам более правдоподобным ввиду длительного периода колнбаний (см. рис. 2), хотя и вклад первой версии не исключен.

Описанный выше случай является первым примером такой гетерогенной автоколебательной системы, где катализатор находится в растворе, а твердая поверхность является реагентом. Предварительные эксперименты показали, что аналогичные явления имеют место и в случае тетрагидрофурана в качестве основания. Механизм катализа моносольватированными алкилмагниегалогенидами остается пока открытым.

Литература

1. А. Туулметс, М. Хырак, Э. Пилль, А. Рийкоя. Реакц. способн. орган. соедин., 22, вып. 1(77), 93 (1985).
2. А. Туулметс, М. Хырак, К. Сарв, Э. Ааресильд. Реакц. способн. орган. соедин., 22, вып. 3(79), 330 (1985).
3. А. Туулметс, М. Хырак, Э. Ааресильд, К. Сарв. Реакц. способн. орган. соедин., 22, вып. 4(80), 462 (1985).
4. А. Туулметс, М. Хырак, Э. Якоб, М. Валпер. Реакц. способн. орган. соедин., 18, вып. 2(66), 220 (1981).
5. А. Туулметс. Реакц. способн. орган. соедин., 11, вып. 1(39),

* Например, растворимость комплексов этилового эфира с *n*-бутилмагниихлоридом и -бромидом в толуоле, по нашим оценкам достигает 1,5 М.

79 (1974).

6. Д. Гарел, О. Гарел. Колебательные химические реакции.
М. Мир., 1986.

СОДЕРЖАНИЕ

Р.С. А с а т р я н. Реакционная способность атомарного водорода -- простейшего радикала: квантовохимические аспекты.	5
Р.С. А с а т р я н, Н.Ш. М а и л я н, О.М. Ц ы г у л е в а. О реакционной способности сопряженных мономеров в процессе образования электропроводящих комплексов с йодом.	51
И.А. К о п п е л ь, В.А. Э й б е р, Ю.Б. К о п п е л ь. Химические сдвиги ^1H , ^{79}Br , ^{17}O , ^{13}C и ^{14}N в водных растворах $(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$	56
И.А. К о п п е л ь, Ю.Б. К о п п е л ь, В.О. П и х л. Кислотность некоторых карбоновых кислот в ДМСО. ..	73
В.А. Э й б е р, Ю.Б. К о п п е л ь, И.А. К о п п е л ь. Химические сдвиги гидроксильного протона в бинарных смесях ацетонитрила со спиртами.	95
О.Я. Я в о р с к а я, И.М. Р о м а н ю к, А.В. М и с я й л о, Н.В. Л у ц и к. Влияние растворителей на скорость реакции термического разложения надпропионовой кислоты.	102
А. Т у у л м е т с, М. Х ы р а к, А. О н г, М. Л и м б е р г. Реакция Гриньяра, катализируемая реактивом Гриньяра.	108