



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XV
ВЫП. I(53)
Май 1978

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

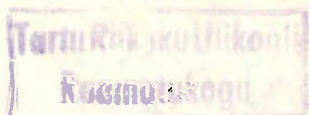
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XV
ВЫП. I(53)
Май 1978

ТАРТУ

Редакционная коллегия:
В.Пальм (отв. редактор)
Ю. Халдна
И. Кошпель

Am



5040 4989



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

О.И. Качурин, Н.А. Дереза, Эффекты среды в реакциях электрофильного ароматического замещения. 3. Алкилирование кумола изопропилмезилатом в системе метансульфокислота-нитробензол.....	7
Ю.Л. Халдна, И.А. Коппель, Х.И. Куура, Об использовании разных шкал кислотности при определении pK_{BH^+} методом Баннетта-Олсена.....	13
Н.Д. Трусевич, О.В. Лаврушина, В.Ф. Лаврушин, Корреляция констант заместителей с константами образования n -комплексов α, β -ненасыщенных кетонов.....	21
Р.Г. Макитра, И.И. Маршалок, Я.Н. Пириг, Р.В. Сендега, Реакционная способность алифатических карбоновых кислот в реакции с хлористым тионилем.....	27
О. Адоменене, Г. Денис, З. Стумбревичюте, Кинетика присоединения пиперидина к β -замещенным акрилонитрилам.....	40
А.П. Молчанов, Р.Р. Костиков, Относительные скорости присоединения диметилвинилиденкарбона к ядернозамещенным стиrolам.....	47
Ю.Л. Халдна, Л.Р. Орасте, Зависимость дифференциально-кондуктометрического эффекта от структуры сильных оснований. III. О влиянии числа пар свободных электронов на кажущийся объем переструктурированного слоя раствора.....	51
И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель, Параметры электрофильности некоторых бинарных водноорганических растворителей.....	58
Н.С. Цветков, В.Я. Жуковский, Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг, Влияние природы растворителей на скорость термического распада полимерной перекиси азелаиновой кислоты.....	68

- Т.А. Процайло, Р.Г. Макитра, И.Д. Полянски й, Конденсация алифатических альдегидов с эфирами циануксусной кислоты. I. Кинетика взаимодействия формальдегида с этилцианацетатом в абсолютном этаноле в присутствии основных катализаторов..... 79
- Т.А. Процайло, Р.Г. Макитра, В.И. Лобачевски й, Конденсация алифатических альдегидов с эфирами циануксусной кислоты. II. Кинетика взаимодействия формальдегида с этилцианацетатом в смешанном растворителе этанол-вода..... 88
- А.И. Тальвик, Интерпретация кислотности карбоксилот с привлечением ρ -постоянных. У. 9-алкилфлуорены..... 94
- А.А. Лжннтам, В.А. Пальм, Исследование возможных приложений модели орбитальных энергий атомов. 5. Статистическая обработка данных по атомным спектральным термам с охватом электронных конфигураций до $1s^2 2s^2 2p^5 3d$ включительно.....97
- С. Куррикофф (Труувялья), А. Туулметс, Кинетика реакций ацетиленовых соединений с замещенными магнийдибензилами.....128
- В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, И.Г. Алакиви, Исследование кинетики щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров п-толуолсульфокислоты. II. Гидролиз в присутствии добавок $NaClO_4(I)$ 138

ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО
ЗАМЕЩЕНИЯ3. АЛКИЛИРОВАНИЕ КУМОЛА ИЗОПРОПИЛМЕЗИЛАТОМ В СИСТЕМЕ
МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТА-НИТРОБЕНЗОЛ

О.И. Качурин и Н.А. Дереза

Институт физико-органической химии и углей химии АН УССР,
г. Донецк

Поступило 20 декабря 1977 г.

Изомерный состав диизопропибензолов, образующихся при алкилировании кумола изопропилмезилатом в системе метансульфокислота (МСК) - нитробензол (16,4±10,4 орто, 33,3±0,4 мета и 50,3±0,7 пара) остается постоянным при вариации кислотного компонента в пределах от 1 до 10 моль/кг и не меняется при переходе к системе МСК-НН₃ (21 мол.%). В пределах содержания кислотного компонента от 1 до 8 моль/кг остается постоянной также относительная (по толуолу) скорость реакции ($k_{\text{кум}}/k_{\text{тол}} = 0,74 \pm 0,04$). Факторы парциальных скоростей изопропилирования кумола в о-, м- и п-положения найдены равными 0,78±0,13; 1,62±0,26 и 4,95±0,79 соответственно. Сделан вывод об отсутствии влияния электрофильной сольватации на позиционную реакционную способность кумола при изопропилировании. Система МСК-PhNO₂ непригодна для изучения эффектов нуклеофильной сольватации.

В первом сообщении этой серии¹ было показано, что факторы парциальных скоростей (f) реакции алкилирования толуола изопропилмезилатом в системе нитробензол-метансульфокислота (МСК) не зависят от состава среды, т.е. от соотношения МСК/PhNO₂. Исходя из предположения, что система МСК - PhNO₂ является аналогом системы H₂SO₄-PhNO₂, в которой ранее² было обнаружено сильное влияние среды на пар-

циальные скорости сульфирования толуола, было высказано предположение, что практически полное отсутствие эффектов среды при изопропилировании объясняется существенно меньшей ролью резонансных и стерических факторов в этой реакции, сравнительно с сульфированием. Для проверки этого предположения нам казалось интересным изучить изопропилирование в той же системе кумола, для которого стерические затруднения орто-замещения должны быть выше, чем для толуола, а также выяснить, не окажет ли влияние на позиционную реакционную способность субстрата дальнейшее повышение кислотности среды. С этой целью была изучена начальная ориентация и определены относительные (по толуолу) скорости изопропилирования кумола изопропилмезилатом в указанных системах с 1-10 моль/кг ИСК. Несколько опытов по определению изомерного состава было поставлено в системе $\text{МСК}-\text{BF}_3$, несомненно являющейся более кислой, чем сама МСК, хотя количественных данных для ее кислотности в литературе нет.

Результаты приведены в таблицах 1-3. Изомерный состав диизопропилбензолов в системе $\text{МСК}-\text{PhNO}_2$ не зависит от времени реакции в пределах, указанных в табл. I, что указывает на отсутствие изомеризации и помех от повторного алкилирования. Из этой таблицы видно, что начальная ориентация в пределах экспериментальных погрешностей не зависит также от состава системы. В системе $\text{МСК}-\text{BF}_3$ (21 мол.% второго компонента) обнаружен заметный временной ход изомерного состава, состоящий в постепенном уменьшении содержания орто-изомера и повышении мета-, что, несомненно, является следствием изомеризации диалкилпроизводных в этой более кислой системе. Однако состав, экстраполированный к "нулевому" моменту времени (см. табл. 2) статистически значимо не отличается от такового из табл. I. Таким образом, кислотность среды (в изученных пределах ее изменения) не оказывает существенного влияния на ориентацию в реакции алкилирования, что подтверждает вывод, сделанный в предыдущей работе¹. Установленная нами начальная ориентация при изопропилировании кумола существенно не отличается от найденной другими авторами для различных условий изопропилирования^{3,4}.

Таблица 1
Начальная ориентация при изопропилировании кумола в системе МСК - PWO_2 , 25°

МСК	кумол	i-Pr-Mes	Время реакции, мин	Изомерный состав диизопропилбензолов, %			
				орто -	мета -	пара -	
0,9-1,0	0,3-0,4	0,1	180-420	16,7±0,5	34,8±1,0	48,5±1,3	
4,3-4,4	0,2	0,1	60-315	15,1±0,5	32,4±0,7	52,5±1,4	
8,3-8,7	0,1	0,05 - 0,10	15-75	16,1±0,7	32,5±0,7	51,4±1,0	
10,3	0,05	0,025-0,05	1-7	17,6±1,1	33,4±0,8	49,0±1,8	
Среднее				16,4±0,4	33,3±0,4	50,3±0,7	

9

Таблица 2
Начальная ориентация при изопропилировании кумола в системе МСК- BF_3 (21 мол. %), 25°

Начальные концентрации, моль/кг		Изомерный состав диизопропил- бензолов, %			
кумол	i-Pr-Mes	орто -	мета -	пара -	
0,026	0,022	16	31	54	
0,031	0,010	14	33	53	
0,035	0,007	15	31,5	54	
0,042	0,020	15	35	49,5	
Среднее		15±2	32,5±3	52,5±3,5	

*) Здесь и далее приведены доверительные интервалы для $P=0,95$

Таблица 3
Относительные (по толуолу) скорости изопропилирования кумола изопропилмезилатом в системе
МСК - PhNO_2 при 25°

Начальная концентрация МСК, моль/кг	$k_{\text{кум}} / k_{\text{тол}}$	Число опытов
I-2,5	$0,73 \pm 0,11$	7
4-6	$0,71 \pm 0,05$	7
7-8	$0,76 \pm 0,04$	9

Как показывают данные табл.3, относительные (по толуолу) скорости реакций в системе МСК- PhNO_2 не изменяются при вариации содержания МСК от I до 8 моль/кг, следовательно, f , по крайней мере в этом же интервале, не зависят от состава среды. Значения f для орто-, мета- и пара-замещения в кумоле, вычисленные по данным таблиц I и 3 с использованием величины $k_{\text{т}} / k_{\text{с}}$ из прежней^I работы, равны соответственно $0,78 \pm 0,13$; $1,62 \pm 0,26$ и $4,95 \pm 0,79$. Следует отметить, что f для мета- и пара-положений кумола в пределах ошибок определения таковы же, как и для соответствующих положений толуола^I: $1,34 \pm 0,14$ и $4,95 \pm 0,60$, тогда как f -орто существенно меньше ($0,78$ против $2,94$ в толуоле). Таким образом, понижение, по сравнению с толуолом, реакционной способности кумола целиком обусловлено более высокими пространственными препятствиями при орто-замещении. Однако, несмотря на столь ярко выраженное влияние стерического фактора, состав среды не оказывает ожидаемого воздействия на позиционную реакционную способность кумола. Наиболее простое объяснение этого факта могло бы состоять в том, что молекулы МСК способны осуществлять нуклеофильную сольватацию активной формы в такой же степени, как и молекулы нитробензола. Это предположение подтвердилось специально поставленными опытами по сульфированию толуола в системе H_2SO_4 - МСК (таблица 4).

Таблица 4

Ориентация при сульфировании толуола серной кислотой в растворителе при 25°

Растворитель	Начальные концентрации			Изомерный состав толуол-сульфокислот, %				
	H_2SO_4		толуол					
	моль/кг	мол. %	моль/кг	о-	м	п-		
МСК	1,24	11,9	0,14	7,5	I	92		
МСК	1,14	10,9	0,14	5,3	I	94		
МСК	0,94	9,0	0,14	6,2	I	93		
		Среднее		6,3	I	93		
$PhNO_2$	0,94	11,3	0,03	6,1	0,9	93,0		

Как видно из данных этой таблицы, изомерный состав толуолсульфокислот в системах МСК- H_2SO_4 и $PhNO_2 - H_2SO_4$ при близких значениях концентраций серной кислоты (~ 1 моль/кг) практически одинаков. Таким образом, МСК в отношении специфической сольватации активной формы, по-видимому, более близка к нитробензолу, чем к серной кислоте, и система МСК- $PhNO_2$ непригодна для изучения эффектов нуклеофильной сольватации.

Экспериментальная часть

Методика постановки опытов по алкилированию кумола не отличалась принципиально от описанной ранее^I. Анализ изомерного состава диизопропилбензолов и определение концентраций толуола и кумола (в опытах по конкурентному изопропилированию) определяли с помощью газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). В первом случае использовали капиллярную колонку 50м/0,3мм со скваланом, температура анализа 95°, газ-носитель - гелий, давление на входе колонки 3 атм; во втором - трехметровой набивной колонку с 7% динонилфталата и 8% бентона - 34, нанесенными на хромосорб - W, температура анализа - 105°.

Определение изомерного состава толуолсульфокислот проводили методом ГЖХ их сульфохлоридов².

Трехфтористый бор получали по известной⁵ методике и очищали от примеси фтористого водорода пропусканием через склянки с раствором борного ангидрида в 100%-ной серной кислоте⁶.

В работе использовался кумол "для хроматографии" марки "хч" без дополнительной очистки.

Остальные препараты описаны в работе¹.

Л и т е р а т у р а

1. О.И.Качурин, Н.А.Дереза, Этот журнал, 13, вып.3(47), 309 (1976)
2. О.И.Качурин, А.П.Зарайский, Укр.хим.ж., 39, 12 (1973)
3. K.M.Davies, W.J.Nickinbottom, J.Chem.Soc., N3, 2295 (1965)
4. By F.W.Melpolder, J.E.Woodbridge, and C.E.Headington, J.Am.Chem.Soc., 70, 935 (1948)
5. Руководство по препаративной неорганической химии под ред. Брауэра. Изд-во ин.лит., М., 1956, стр.126
6. Г.Буз, Д.Мартин, "Химия трехфтористого бора и его производных", Изд-во ин.лит., М., 1955

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗНЫХ ШКАЛ КИСЛОТНОСТИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ pK_{BH^+} МЕТОДОМ БАННЕТТА-ОЛСЕНА

В.Л. Халдна, И.А. Коппель, Х.И. Куура

Тартуский государственный университет, кафедра аналитической химии, лаборатория химической кинетики и катализа г. Тарту, Эстонская ССР.

Поступило 10 января 1978 г.

Рассмотрена причина расхождений в значениях pK_{BH^+} , вычисляемых методом регрессионного анализа по Баннетту-Олсену, но с использованием вместо H_0 других шкал кислотности. Показано, что указанные расхождения обусловлены нелинейным характером зависимостей типа

$$H_X + \log M = (1-\phi)(H_0 + \log M)$$

в концентрированных растворах сильных кислот.

В обобщенном методе Баннетта-Олсена значение pK_{BH^+} слабого основания вычисляется как коэффициент регрессии $pK_{I,2}$

$$\log I + H_X = \phi (H_X + \log M) + pK_{BH^+} \quad (1)$$

где $I = [BH^+]/[B]$ — индикаторное отношение,

M — молярная концентрация сильной кислоты и H_X — любая функция кислотности (включая $-\log a_{H^+}$). Использование в (1) разных шкал кислотности (H_X) приводит к несовпадающим значениям pK_{BH^+} . Соответствующие примеры приведены в табл. I и в нашей предыдущей работе². Расхождения (ΔpK_{BH^+}) между значениями pK_{BH^+} , вычисленными с использованием разных шкал кислотности H_X , доходят до 2 единиц pK_{BH^+} . В целях выяснения

Таблица I

Значения pK_{BH^+} , полученные методом Баннетта-Олсена, используя разные шкалы кислотности

Основание и шкала кислотности	ϕ	pK_{BH^+}	ΔpK
Диметилсульфид			
- $\log a_{H^+}$	$0,03 \pm 0,03$	$-9,02 \pm 0,21$	2,00
H_O	$-0,28 \pm 0,01$	$-7,02 \pm 0,02$	
H_A	$-1,85 \pm 0,05$	$-7,70 \pm 0,11$	
2,4,6-Тринитробензамид			
- $\log a_{H^+}$	$0,65 \pm 0,01$	$-4,32 \pm 0,07$	0,67
H_O	$0,53 \pm 0,01$	$-3,65 \pm 0,03$	
H_A	$0,02 \pm 0,01$	$-3,71 \pm 0,02$	
Ацетон			
- $\log a_{H^+}$	$0,72 \pm 0,05$	$-2,63 \pm 0,23$	0,23
H_O	$0,71 \pm 0,00$	$-2,72 \pm 0,01$	
H_A	$0,36 \pm 0,01$	$-2,86 \pm 0,02$	

причин столь существенных несовпадений значений pK_{BH^+} нельзя не отметить неравную протяженность аргументов в (I); так, например

$$|-\log a_{H^+} + \log M| > |H_O + \log M| > |H_A + \log M| \quad (2)$$

На этой основе (2) может возникнуть вопрос о том, не является ли несовпадение значений pK_{BH^+} (т.е. $\Delta pK_{BH^+} \neq 0$) результатом неодинаковой дальности экстраполяции (E), когда в уравнение (I) подставляются разные шкалы кислотности H_X . Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо иметь в виду, что при увеличении дальности экстраполяции (E) примерно в том же масштабе растет и участок шкалы аргумента, где расположены экспериментальные данные (A) (см. табл. 2 и рис. I-3). Относительная дальность экстраполяции (E/A) мало зависит от выбора H_X в (I) - см. табл. 2. Поэтому соотношение (2) не может быть рассмотрено в качестве причины появления $\Delta pK_{BH^+} \neq 0$.

Таблица 2

Относительная дальность экстраполяции (Е/А) по
шкале абсцисс зависимости (I) от шкалы кислотности

Шкала кислот- ности Осно- вание	$-\log a_{H^+}$	H_O	H_A
Диметил- сульфид	2,4	1,8	2,1
2,4,6-Тринитро- бензамид	2,5	2,13	2,0
Ацетон	0,9	0,6	0,7
Индол	0,9	1,0	1,0

Предположение о совпадении значений pK_{BH^+} , вычисленных с разными H_X в (I) опирается на соблюдение пропорциональнос-
ти

$$H_Y + \log M = (1 - \phi)(H_X + \log M) \quad (3)$$

где H_X и H_Y — разные функции кислотности (включая $-\log a_{H^+}^2$). Регрессионным анализом найдено, что зависимость (3) выпол-
няется удовлетворительно.^{2,3} Соответствующие примеры для $H_X = -\log a_{H^+}$ и $H_X = H_C$ можно найти в работе². Однако бо-
лее детальное рассмотрение зависимостей типа (3) показывает, что в случае $H_X = H_O$ они не представляют собой прямых — см. рис. 4. Кривизна указанных зависимостей приводит к тому, что на участке $H_X + \log M$, где расположены экспериментальные данные для очень слабых оснований, вместо (3) соблюдается приближенная зависимость

$$H_Y + \log M = (1 - \phi)(H_X + \log M) + T_{YX} \quad (4)$$

с $T_{YX} \neq 0$. Уравнение (4) может быть переписано в виде

$$\log I_Y + H_X = \phi (H_X + \log M) + (pK_{BH^+} - T_{YX}) \quad (5)$$

Следовательно, если в концентрированных растворах кислоты вместо (3) наблюдается приближенная зависимость (4), то рас-
хождения между значениями pK_{BH^+} , полученными с разными H_X

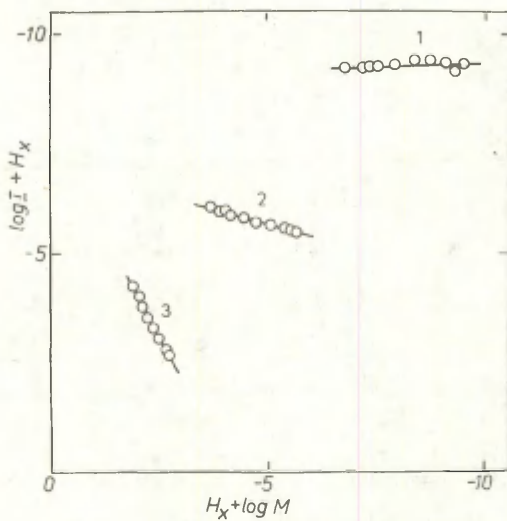


Рис. I. Зависимость типа Баннетта-Олсена для диметилсульфида

- 1... $H_X = -\log a_{H^+}$; $E/A = 2,4$
- 2... $H_X = H_O$; $E/A = 1,8$
- 3... $H_X \approx H_A$; $E/A = 2,1$

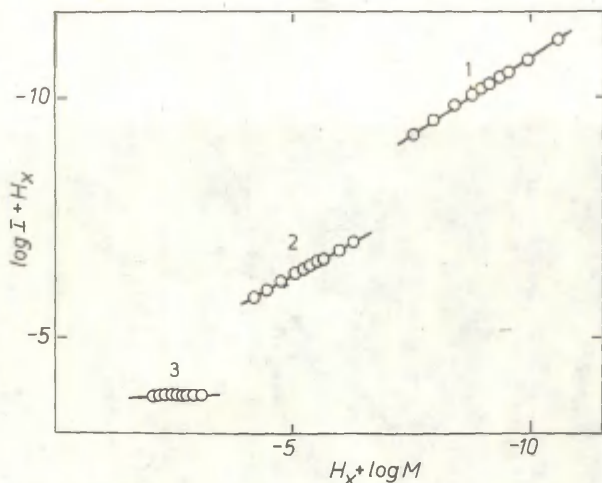


Рис. 2. Зависимость типа Баннетта-Олсена для 2,4,6-тринитробензамида

- 1... $H_X = -\log a_{H^+}$; $E/A = 2,5$
- 2... $H_X = H_O$; $E/A = 2,13$
- 3... $H_X = H_A$; $E/A = 2,0$

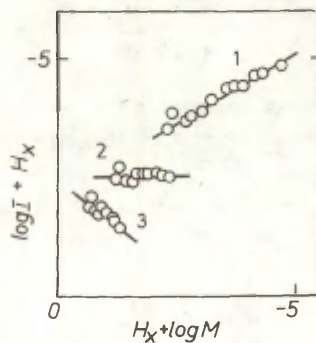


Рис. 3. Зависимость типа Баннетта-Олсена для индола

- 1... $H_X = -\log a_{H^+}$; $E/A = 0,92$
- 2... $H_X = H_O$; $E/A = 1,04$
- 3... $H_X = H_A$; $E/A = 1,00$

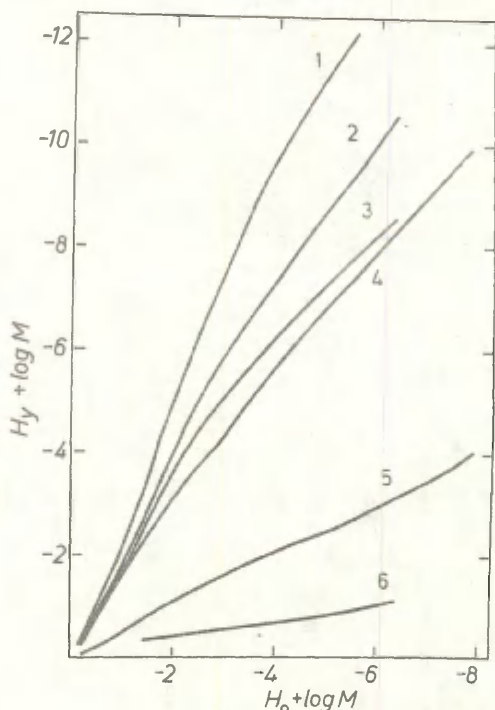


Рис. 4. Зависимость величин $H_Y + \log M$ от $H_O + \log M$ для различных функций кислотности H_Y

- | | |
|----------------------------|----------------------|
| 1... $H_Y = H_R$ | 4... $H_Y = H_O$ |
| 2... $H_Y = -\log a_{H^+}$ | 5... $H_Y = H_A$ |
| 3... $H_Y = H_M$ | 6... $H_Y = H_{RON}$ |

в (5) вполне закономерны, так как значения T_{YX} в (5) зависят также от выбора шкалы аргумента ($H_X + \log M$). Интересно однако отметить, что если в качестве шкалы H_X использовать $-\log a_{H^+}$, то, как правило, пропорциональность (3) соблюдается лучше (за исключением случая $H_Y = H_O$) — см. рис. 5. Поэтому можно ожидать, что значения pK_{BH^+} , определяемые

из регрессии (I) с $H_X = -\log a_{H^+}$ в большинстве случаев ближе к термодинамическим значениям pK_{BH^+} , чем pK_{BH^+} найденные с $H_X = H_O$.

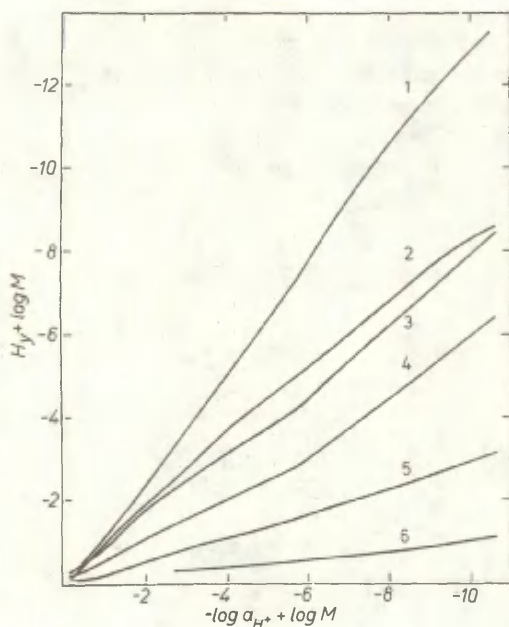


Рис. 5. Зависимость величин $H_Y + \log M$ от $(-\log a_{H^+} + \log M)$ для различных функций кислотности H_Y

1... $H_Y = H_R$

4... $H_Y = H_O$

2... $H_Y = H_M$

5... $H_Y = H_A$

3... $H_Y = H_O$

6... $H_Y = H_{RON}$

Авторы выражают свою благодарность профессорам Г. Модена, Г. Скоррано, П. Бонвичини, Н. Марзиано, П. Траверзо и В. Лукини за обсуждение вопросов, затронутых в настоящей работе.

Л и т е р а т у р а

1. J.F. Bunnett, F. Olsen, Can. J. Chem., 44, 1899 (1966)
2. Д.Д. Хадина, И.А. Коппель, Х.И. Куура, Реакц. способн. орг. соедин., 14, 242 (1977).
3. E.M. Arnett, G. Scorrano в книге V. Gold, D. Bethell (eds.) Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 13, p.83, Academic Press, New York, 1976
4. J.T. Edward, S.C. Wong, Can. J. Chem., 55, 2492 (1977)
5. L.P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970

УДК:541.123.33+541.124+541.571.9+543.422.4

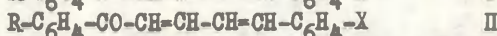
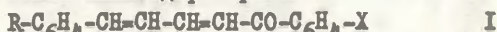
КОРРЕЛЯЦИЯ КОНСТАНТ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ С КОНСТАНТАМИ ОБРАЗОВАНИЯ Н-КОМПЛЕКСОВ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ

Н.Д.Трусевич, О.В.Лаврушина, В.Ф.Лаврушин
Харьковский государственный университет,
Харьковский химико-фармацевтический институт.

Поступило 20 января 1978 г.

Проведен одно- и двухпараметровый корреляционный анализ констант равновесия реакции образования водородных связей замещенных α,β -ненасыщенных кетонов с фенолом и паранитрофенолом и индукционными, резонансными константами заместителей. Показано, что протонакцепторные свойства α,β -ненасыщенных кетонов, в основном, определяются эффектом сопряжения.

Ранее^I методом ИК-спектроскопии были измерены и рассчитаны константы равновесия реакции образования водородных связей систематических рядов α,β -ненасыщенных кетонов, содержащих электронодонорные и электронакцепторные заместители в π -сложении бензольных ядер строения:



где X - варьируемый заместитель (OCH_3 , CH_3 , H, Cl, NO_2) при постоянном заместителе R.

Протондонорные свойства α,β -ненасыщенных кетонов обуславливаются, как сейчас принято считать, рядом факторов, в том числе электронной структурой, сольватационными эффектами, эффектом "окружения" и т.д.

Нами был проведен регрессионный анализ зависимости $\nu_{\text{C=O}}/\nu_0 = f(\sigma_j, \sigma_R, F)$ и т.д., где аргументами явились индукционные (σ_j , σ_R^+ , F), резонансные (σ_R , $\Delta\sigma_R^+$) константы заместителей X в реакции образования Н-комплексов с фенолом (Ф) и паранитрофенолом (ПНФ).

Экспериментальные данные обрабатывались методом наимень-

них квадратов по следующим уравнениям:

$\lg K/K_0 = \rho_3 \epsilon_3$	1
$\lg K/K_0 = \rho_R \epsilon_R$	2
$\lg K/K_0 = \rho_3 \epsilon_3 + \rho_R \epsilon_R$	3
$\lg K/K_0 = \rho_3^2 \epsilon_3^2 + \rho_R^2 \epsilon_R^2$	4
$\lg K/K_0 = \rho_F + \rho_R$	5
$\lg K/K_0 = \rho_3 \epsilon_3 + \rho_R \epsilon_R + \rho_{3,R} \epsilon_3 \epsilon_R$	6

Определились коэффициенты регрессии (ρ_i), т.е. коэффициенты чувствительности к указанным влияниям, их дисперсии (S_i), средневыворочная дисперсии (стандартное отклонение) (S_0), коэффициенты корреляции (ρ). Рассчитанные параметры линейных корреляций уравнений 1-6 приведем в таблице 1, коэффициенты корреляции в таблице 2.

Для соединений, содержащих два заместителя, мы использовали $\sum \rho_i$ при $n=1, 1.4, 2$ (табл.2), т.е. в одном случае сумму аргументов двух заместителей, в другом случае учли значение трансмиссионного фактора $\pi(\text{CH}-\text{CH})_2 = 0.4$ для двух виниловых групп, отделяющих реакционный центр от заместителя X, рассчитанного нами ранее². Как видно из таблицы 2, подобие попытки снижает величину коэффициента корреляции, и наилучшая корреляция наблюдается при учете только одного варьируемого заместителя. Имеющиеся в литературе значения для π' равные 0.75, 0.68 и др. не улучшают заметно коэффициента корреляции.

Прежде всего обращает внимание факт статистической неопределенности уравнения 1 (значение коэффициента ρ_i при аргументе ϵ_i меньше его дисперсии, низкий коэффициент корреляции), где учитывается только индукционное влияние заместителей.

В остальных уравнениях мы получили более высокие коэффициенты корреляции, низкие дисперсии, что дает нам возможность считать правомочным корреляции констант равновесия Н-комплексов α,β -ненасыщенных кетонов с ф и ПНФ.

Большой коэффициент корреляции наблюдается для уравнения 2, где учитывается только резонансная составляющая ϵ_R электронных эффектов.

Обработка данных в рамках двухпараметровой корреляции

Таблица I

Параметры линейных корреляций ур-ний I-6 серий I и II с ф и пнф

ур.	I		2		3		4		5			6	
	с ₃		с ₄		с ₃ , с ₄		с ₃ , Δс ₄		р, R			с ₃ , с ₄ , с ₃ R	
сер.	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	I	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
ф	0,03 0,05				-0,386 0,154							-0,074	-0,022
пнф	0,02 0,27				0,066 -0,284							-0,082	0,084
ф			-0,261 -0,199		-0,352 -0,230							-0,182	-0,066
пнф			-0,499 -0,420		-0,546 -0,461							-0,817	-0,542
ф							-0,382 -0,245					-0,235	-0,154
пнф							-0,568 -0,264					-0,359	-0,187
ф							-0,238 -0,194					-0,569	-0,419
пнф							-0,500 -0,420					-1,045	-0,814
ф													
пнф													

(уравнение 3) показывает почти одинаковую чувствительность реакционного центра к индуктивному и резонансному влиянию заместителей. Кроме того, вклад прямого полярного сопряжения и полевого эффектов был оценен нами по уравнениям Джава-Дуно в форме, предложенной Пальмом (уравнение 4), и по уравнению Свена-Лаптона (уравнение 5). Однако, по уравнению Джава-Дуно предпочтение отдается индуктивному влиянию заместителя (вклад прямого полярного сопряжения меньше), с чем трудно согласиться. По уравнению Свена-Лаптона преобладает вклад резонансной составляющей (более, чем в два раза) по сравнению с полевым влиянием, что нам кажется более оправданным.

Таблица 2

Коэффициенты корреляций уравнений I-6
серий I и II кетонов с Φ и $\Pi\Phi$

ур.	арг.	σ		σ		$I,4\sigma$	
	сер.	I	II	I	II	I	II
I	Φ	0,243	0,131	0,743	0,771	0,521	0,735
	$\Pi\Phi$	0,283	0,030	0,577	0,670	0,529	0,619
2	Φ	0,987	0,983	0,889	0,876	0,933	0,916
	$\Pi\Phi$	0,967	0,989	0,947	0,970	0,941	0,955
3	Φ	0,84	0,85	-	-	-	-
	$\Pi\Phi$	0,91	0,94	-	-	-	-
4	Φ	0,993	0,983	0,978	0,929	0,944	0,934
	$\Pi\Phi$	0,983	0,994	0,952	0,982	0,991	0,983
5	Φ	0,991	0,916	0,961	0,961	0,977	0,885
	$\Pi\Phi$	0,987	0,996	0,970	0,980	0,928	0,957
6	Φ	I	I	0,982	0,971	0,958	0,945
	$\Pi\Phi$	I	I	0,970	0,982	0,990	0,964

При этом для системы кетон- $\Pi\Phi$ значения ρ_i для всех уравнений (2-6) выше, чем для системы кетон- Φ , что согласуется с $\rho_a^{\Pi\Phi} > \rho_a^{\Phi}$ увеличением кислотности этих протонодоноров и характеризует упрочнение водородной связи при переходе $\Phi \rightarrow \Pi\Phi$. Величины ρ_i для серии I во всех случаях выше, чем для серии II, что связано с близостью варьируемого заместителя к реакционному центру. Как следует из таблицы 3, где приведены транс-

инесонные факторы для мостика $-(CH-CH)_2-$, уменьшается проводимость по индукционному и резонансному эффектам, причем, в основном, она определяется проводимостью по π -связям.

Таблица 3

Трансмиссионные факторы
 $\pi'(CH-CH)_2$ уравнений 4-6
 ненасыщенных кетонов сФ и ПФ.

ур.		π'_y	π'_F	π'_R
6	Ф	0,29		0,41
	ПФ	1,00		0,66
4	Ф	0,61		0,82
	ПФ	0,47		0,96
5	Ф		0,66	0,74
	ПФ		0,52	0,78

В соответствии с принципом полилинейности, в уравнении 3 нужно опустить ряда перекрестных членов, описывающих возмущение индукционного и резонансного эффектов (уравнение 6). Применение перекрестного члена резко снижает величину ρ_y и ρ_R (ср. ур-ние 6 с ур-нием 3), величина

$\rho_{y,R}$ выше или соизмерима с ρ_y , ρ_R (уравнение 6), что свидетельствует о нарушении аддитивности и независимости в передаче электронных влияний заместителей на реакционный центр. Особенно это резко сказывается на ρ_y , т.е. влияние индукционного эффекта в общем балансе значительно меньше, чем резонансного.

Литература.

1. Н.Д.Трусевич, О.В.Даврушина, В.Д.Безуглый, В.Ф.Даврушин. Докл. АН УССР, 1977, серия Б, вып.1, стр.53-6.
2. О.В.Даврушина, Н.Д.Трусевич, В.Д.Безуглый, В.Ф.Даврушин. Докл. АН УССР, 1976, серия Б, вып.10, стр.905-8.

УДК 547.541 + 546.224

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ В РЕАКЦИИ С ХЛОРИСТЫМ ТИОНИЛОМ

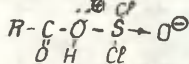
Р.Г.Макитра, И.И.Маршалок, Я.Н.Пириг, Р.В.Сендега.

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых
АН УССР, Львов.

Поступило 29 января 1978 г.

ВолнOMETрическим методом исследована кинетика взаимодействия хлористого тионила с алифатическими карбоновыми кислотами в среде бензола при 20, 25, 30 и 40°. Установлено, что скорость реакции $SOCl_2$ с кислотами C_3-C_8 меньше, нежели с уксусной кислотой. Обнаружено две корреляционные зависимости в координатах $\lg k - \delta^*$ в зависимости от строения кислотного радикала. Наблюдение двух линейных зависимостей при корреляции по уравнению Тафта и существенные различия в значениях активационных параметров объясняются с точки зрения первичного образования донорно-акцепторного комплекса и понижения константы равновесия комплексообразования при накоплении заместителей у α -углеродного атома кислоты в результате стерических затруднений.

Одним из наиболее общих способов получения хлорангидридов является взаимодействие карбоновых кислот с хлористым тионом. Механизм этой реакции изучался в ряде работ. Так, Герард и Траш^I указывают, что реакция идет через промежуточную стадию образования хлорсульфита $R-CO-OSOCl$, аналогично превращению спиртов в хлоралканы. Бег и Сингх²⁻⁵ указывают на предварительное образование реакционного комплекса



медленно превращающегося в хлорсульфит, который затем быстро распадается на $RCOCl$, SO_2 и HCl . Однако образование хлорсульфита не подтверждено ни авторами работ^{I-5}, ни другими

исследователями. Нами в качестве первой стадии реакции было постулировано быстрое равновесное образование донорно-акцепторного комплекса кислоты с хлористым тионилем $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O:SOCl_2 \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ медленно превращающегося затем в продукты реакции. Образование такого комплекса было доказано методами физико-химического анализа и кинетически⁶⁻⁹.

В работе¹⁰ было детально изучено взаимодействие замещенных ароматических кислот с избытком хлористого тионила и показано, что константы скоростей псевдопервого порядка коррелируются уравнениями Гаммета и Дкава-Цуно с $\rho > 0.95$.

Однако в литературе до сих пор практически отсутствуют данные о количественном учете влияния структуры алифатического кислотного радикала на скорость взаимодействия кислоты с $SOCl_2$. Только в работах^{4,5} показано, что скорость реакции $SOCl_2$ с кислотами C_2-C_5 меньше, нежели с уксусной, а замещение водородов уксусной кислоты на хлор постепенно снижает скорость взаимодействия вплоть до полного прекращения реакции в случае трихлоруксусной кислоты. В⁶ отмечено отсутствие корреляции между константами скоростей взаимодействия и δ^* константами заместителей для уксусной, масляной, изомасляной и кротоновой кислот.

Целью настоящей работы является исследование влияния кислотного радикала насыщенных кислот C_2-C_8 в реакции с $SOCl_2$ и установление возможных корреляционных зависимостей.

Экспериментальная часть

Карбоновые кислоты очищались вакуум-ректификацией /уксусная - вымораживанием/ и имели свойства, соответствующие справочным данным. Хлористый тионил очищался кипячением с серой и ректификацией.

Скорость взаимодействия определяли волюмометрически по количеству выделявшихся газов. Реакция проводилась в среде бензола, насыщенного HCl и SO_2 . Соотношение реагентов эквимолекулярное, исходные концентрации 1 моль/л. Реакция контролировалась до 60-70%-ного превращения. Приведенные значения констант скоростей /табл. I/ являются средними из 3-6 параллельных опытов. Опыты проводились при 20, 25, 30 и 40°. Детальное описание волюмометрической установки и методики оп-

Таблица I

Константы скоростей взаимодействия алифатических карбоновых кислот $RCOOH$ с $SOCl_2$ и активационные параметры

№	R	$k \cdot 10^6$ л/моль-сек				E	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\lg A$
		20°	25°	30°	40°					
1	CH_3	6.18±0.30	8.69±0.40	11.9±0.4	21.9±0.5	11.5±0.1	24.5	10.9	45.10	3.08
2	C_2H_5	2.11±0.11	3.66±0.21	6.52±0.2	18.2±0.4	19.7±0.2	24.9	19.1	19.27	9.02
3	$n-C_3H_7$	2.44±0.10	3.89±0.12	6.60±0.3	18.4±0.9	18.6±0.5	24.9	18.0	22.97	8.21
4	$n-C_4H_9$	2.50±0.12	4.66±0.32	8.21±0.4	22.4±0.7	19.9±0.5	24.8	19.3	18.16	9.27
5	$n-C_5H_{11}$	2.95±0.09	5.21±0.21	9.77±0.4	25.5±0.4	19.8±0.6	24.7	19.2	18.40	9.21
6	$n-C_6H_{13}$	3.14±0.13	5.69±0.31	9.79±0.5	28.5±0.8	20.1±0.1	24.7	19.5	17.26	9.46
7	$n-C_7H_{15}$	1.61±0.05	2.31±0.05	2.99±0.1	5.26±0.27	10.6±0.4	25.4	10.0	50.67	2.16
8	$n-C_8H_{17}$	2.37±0.07	3.35±0.06	4.48±0.5	7.91±0.33	10.9±0.2	25.2	10.3	49.01	2.52
9	$n-C_7H_{15}$	2.88±0.07	5.16±0.30	9.33±0.3	24.5±0.5	19.5±0.5	24.8	18.9	19.18	9.05
10	$n-C_8H_{17}$	3.38±0.08	6.07±0.09	10.4±0.5	30.3±0.9	20.0±0.1	24.7	19.4	17.48	9.42

ределений приведено в II.

Порядок реакции по каждому из реагентов равен единице, суммарный порядок равен двум, что подтверждается линейностью использованного для расчета констант скоростей уравнения

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad / \text{рис. I} /.$$

Зависимость констант скоростей от температуры в исследованном интервале температур подчиняется уравнению Аррениуса /рис. 2/. Термодинамические параметры активации реакции представлены в табл. I. Номера точек на рисунках соответствуют номерам соединений в таблице.

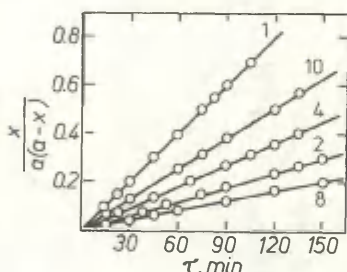


Рис. I. Зависимость $\frac{x}{a(a-x)}$ от времени для реакции SOCl_2 с карбоновыми кислотами.

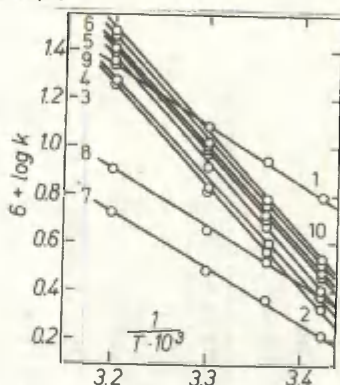


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от температуры для реакции SOCl_2 с карбоновыми кислотами.

Обсуждение результатов

Изучение реакционной способности ряда карбоновых кислот с SOCl_2 при эквимолекулярном соотношении реагентов показало, что с увеличением длины кислотного радикала константа скорости повышается /табл. I/, однако при переходе от уксусной кислоты /I/ к пропионовой /II/ отмечается ее резкое понижение — почти в три раза. Константы скорости меньше также для разветвленных кислот. С ростом температуры эти различия сглаживаются, что согласуется с результатами работы⁷, где определялась скорость взаимодействия хлористого

тионила с уксусной, масляной и изомасляной кислотами при 50° в гексане.

Для количественного определения чувствительности реакции к электронодонорным свойствам заместителя в кислоте на рис.3 представлена зависимость между $\lg k_{20}$ и δ^* . Для заместителей $> C_5$ в литературе нет достоверных данных по δ^* ; поэтому

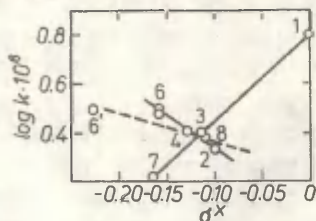


Рис.3. Зависимость $\lg k \cdot 10^6$ от δ^* Тафта в реакции алифатических карбоновых кислот с $SOCl_2$.

для C_5 /капроновая кислота/ принято значение $\delta^* = 0.162^{12}$, для C_6 /энантовая кислота/ принята та же величина, а каприловая и пеларгоновая кислоты $/C_7$ и $C_8/$ из рассмотрения исключены. Как видно из рис.3, удовлетворительная линейная зависимость между δ^* и $\lg k$ достигается только при исключении уксусной $/I/$ и изомасляной кислот: коэффициенты корреляции для 8 и 6 точек равны $r = 0.730$ и $r = 0.972$ соответственно. Так как $\lg k$ уменьшается линейно в ряду $CH_3COOH > CH_3CH_2COOH > (CH_3)_2CHCOOH$ /прямая I-3-7/, можно предполагать что такое замедление реакции обусловлено стерическими затруднениями. Поэтому была сделана попытка двухпараметровой корреляции $\lg k$ от δ^* и E_s^+ . Результаты представлены на рис.4. Однако учет стерического параметра почти не влияет на общий коэффициент корреляции и не позволяет охватить одной зависимостью всех точек - для точек I-8 $R = 0.754$, а при исключении точек I и 7 $R = 0.976$. Соответствующее уравнение имеет вид:

$$\lg k \cdot 10^6 = 0.0876 - 2.521 \delta^* + 0.0206 E_s^+, R=0.976, s^2=0.000321$$

для C_5 /капроновая кислота/ принято значение $\delta^* = 0.162^{12}$, для C_6 /энантовая кислота/ принята та же величина, а каприловая и пеларгоновая кислоты $/C_7$ и $C_8/$ из рассмотрения исключены. Как видно из рис.3, удовлетворительная линейная зависимость между δ^* и $\lg k$ достигается только при исключении уксусной $/I/$ и изомасляной кислот: коэффициенты корреляции для 8 и 6 точек равны $r = 0.730$ и $r = 0.972$ соответственно.

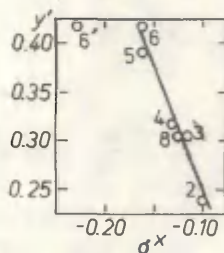


Рис.4. Зависимость $y' = \lg k \cdot 10^6 - 0.088 - 0.0021 E_s^+$ от δ^* Тафта.

В работе¹³ для радикала $n-C_6$ принята величина $\delta^* = -0.230$. Размещение точек на рис.3 таково, что значения δ^* для $n-C_6$ как -0.162 /точка 6/, так и -0.230 /точка 6/ дадут равновероятную прямую линию. Однако для двухпараметровой корреляции при использовании значения $\delta^* = -0.230$ коэффициент корреляции R понижается до 0.921. Таким образом, применение этого значения в нашем случае нецелесообразно, что согласуется с известным фактом только незначительного изменения индукционных эффектов при увеличении длины алкильной цепи.

Отклонение уксусной кислоты от общего ряда отмечено также в работе⁷, где исследовалось взаимодействие карбоновых кислот с избытком $SOCl_2$ в гептане. В табл.2 приведены данные для температуры 50° и соотношения $RCOOH:SOCl_2 = 1:6$.

Таблица 2

Константы скорости взаимодействия карбоновых кислот с $SOCl_2$ в гептане при 50° /по⁷/

№	R	$k \cdot 10^5$	δ^*	E_s°
1	CH_3-	0.954	0	0
2	$CH_3CH_2CH_2-$	1.103	-0.130	-0.56
3	$(CH_3)_2CH-$	1.061	-0.165	-0.85
4	$CH_3CH=CH-$	1.267	+0.360	-0.56 [*]
5	$CH_2=\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-$	1.158	+0.686 ^{xx}	-0.85 [*]

^{*}Ввиду отсутствия в литературе достоверных данных по E_s° приняты значения для n -алкилов по¹⁴

В то время, когда для пяти точек корреляция отсутствует, при исключении из рассмотрения уксусной кислоты для точек 2-5 достигается по двухпараметровой корреляции $R_{общ} = 0.903$. Хотя эта величина соответствует только приоизительной корреляции, но учитывая сделанные допущения по E_s° , она хотя бы качественно подтверждает правомочность исключения данных для уксусной кислоты из общего ряда.

Изучение влияния температуры на величины констант скоростей показало, что в этом случае также наблюдается разделение кислотных радикалов по характеру их влияния на две группы: В то время, как для пропионовой кислоты и более высоких гомологов температурный коэффициент скорости реакции близок к 2 (т.е. соблюдается эмпирическое правило Ван'т Гоффа), то для уксусной и изокилот он значительно меньше — около 1.4. Соответствующие этим группам аррениусовские прямые (рис.2, $\lg k = 0.997-0.999$) почти параллельны друг другу в пределах одной и той же серии, но между сериями значительно различаются углом наклона. Параллельность прямых на рис.2 создает впечатление изомантичности, однако расчет показывает, что величины ΔH^* в отдельных группах различаются, хотя и не очень значительно, друг от друга (табл.1).

Таблица 3

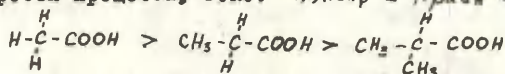
Параметры уравнения $\lg k = \lg k_0 + \frac{E}{RT}$ для реакции алифатических карбоновых кислот с $SOCl_2$.

$T^{\circ}K$	$\lg k_0$	$S \lg k_0$	ρ	ρ^*	α	S_0
Соединения 2-6 (серия I)						
293	-5.908	0.041	-2.420	0.298	0.978	0.0166
298	-5.722	0.053	-2.848	0.389	0.973	0.0217
303	-5.502	0.052	-3.049	0.385	0.977	0.0215
313	-5.049	0.067	-2.963	0.492	0.961	0.0274
Соединения I, 7, 8 (серия II)						
293	-5.205	0.020	3.490	0.169	0.999	0.0206
298	-5.058	0.017	3.445	0.141	0.999	0.0172
303	-4.920	0.023	3.578	0.194	0.999	0.0236
313	-4.654	0.031	3.785	0.262	0.998	0.0318

При таком разделении обе группы характеризуются различными значениями ρ для однопараметровой зависимости от $\frac{1}{T}$ (табл.3). С увеличением температуры эти различия уменьшаются.

Таким образом, изученная реакция представляет собой интересный случай отклонения от двухпараметрового уравнения

Тафта. Наиболее логичным объяснением такого отклонения будет, по-видимому, принятие в качестве первой стадии реакции образования реагентами донорно-акцепторного комплекса⁶. Наличие метильных групп при α -углеродном атоме /по отношению к карбоксильной группе/ вызывает не только понижение скорости превращения, учитываемое параметром E_s^o , но и уменьшение константы равновесия образования первичного донорно-акцепторного комплекса, что влечет за собой понижение наблюдаемой скорости процесса, т.к.: $k_{эксп} = K_{равн} \times k_{скор}$



К сожалению, мы не располагаем данными по скорости превращения триметилуксусной кислоты, которая, очевидно, должна взаимодействовать с SOCl_2 еще медленнее и находиться на одной прямой с точками I - 3 - 7.

На основании полученных кинетических данных по известным формулам были определены энергия, энтропия, энтальпия, свободная энергия активации и предэкспоненциальный фактор. Как следует из табл. I, реакция имеет довольно высокий энергетический барьер. Значительная отрицательная величина энтропии активации свидетельствует о сложной структуре переходного состояния по сравнению со структурой исходных реагентов.

Построением зависимостей $\Delta H^\ddagger$ - $\Delta S^\ddagger$ и E - $\lg A$ установлено наличие хорошей корреляции / $r=0.990$ / между энтальпией и энтропией активации /рис.5/ и энергией активации и предэкспоненциальным фактором /рис.6/. Компенсационный эффект характеризуется соотношениями^{15,16}:

$$\delta_R \Delta H^\ddagger = -\beta \delta \Delta S^\ddagger$$

$$\delta_R E = \beta \delta \lg A$$

Безусловно, наибольший интерес в полученных данных представляет отрицательный знак ρ . В рамках обычного представления, как реакции нуклеофильного присоединения-отщепления, понижение наблюдаемой скорости при увеличении электроотрицательности кислотного радикала может быть связано только со второй стадией реакции, которая, по-видимому, является определяющей:

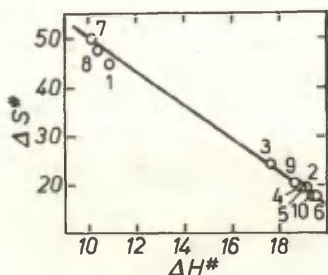


Рис. 5. Зависимость $\Delta H^{\ddagger} - \Delta S^{\ddagger}$

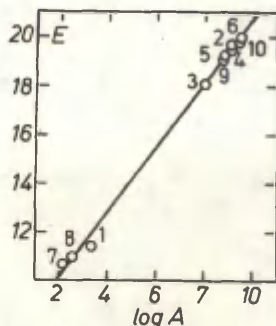
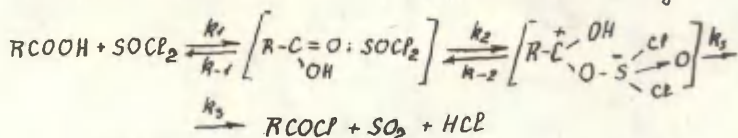


Рис. 6. Зависимость $E - \lg A$



Однако, определенное влияние на общую скорость процесса будет оказывать также константа равновесия превращения исходных веществ в донорно-акцепторный комплекс $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$. Картина может осложняться также ассоциацией кислоты с растворителем и ее самоассоциацией. Смещение равновесия этих процессов при изменении структуры кислоты может приводить к наблюдаемым изменениям константы скорости.

Наличие ассоциативного равновесия в реакции взаимодействия карбоновых кислот с SOCl_2 подтверждается также характером влияния растворителя на скорость реакции. Скорость взаимодействия увеличивается с диэлектрической постоянной

ϵ растворителя, как в случае алифатических⁷, так и ароматических¹⁷ кислот. Однако прямая пропорциональность между $\lg k$ и параметром Кирквуда $\frac{\epsilon}{2\epsilon+1}$ отсутствует, что привело авторов работы¹⁷ к правильному предположению об значительной роли специфической сольватации в рассматриваемой реакции. Для подтверждения этого вывода мы обработали экспериментальные данные работы¹⁷ по четырехпараметровому линейному уравнению Коппеля-Пальма¹⁸, учитывающем факторы как

специфической, так и неспецифической сольватации. В табл.4 приведены соответствующие логарифмы констант скоростей взаимодействия при 60° в растворителях и свойства растворителей. Так как для большинства рассмотренных растворителей отсутствуют данные по электрофильности, в качестве четвертого коррелируемого параметра была взята плотность энергии когезии $\delta^2 = \frac{\Delta H_{\text{вза}} - RT}{V}$. Расчеты проводились на ЭЦВМ "Мир-2".

Таблица 4

Скорость взаимодействия бензойной кислоты с SOCl_2 в растворителях при 50° по I^7 и свойства растворителей

№ Растворитель	$\lg k \cdot 10^3$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	B	δ^2
1 Бензол	0.2014	0.2947	0.231	48	0.085
2 Диоксан	0.2718	0.2543	0.223	237	0.110
3 п-Хлортолуол	0.3160	0.3037	0.386	38*	0.081
4 Бромбензол	0.4579	0.3232	0.373	40	0.096
5 SOCl_2	0.6821	0.3074	0.421	26**	0.104
6 Нитробензол	1.0149	0.3215	0.479	67	0.113

* Принято значение для хлорбензола

** Вычислено на основании значения ΔN по I^9

Применение четырехпараметрового уравнения приводит к удовлетворительной корреляции:

$$\lg k \cdot 10^3 = -1.722 + 0.854 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 1.425 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - 0.001 B + 15.579 \delta^2$$

$$R = 0.9766, \quad s^2 = 0.022$$

Численные коэффициенты корреляции по отдельным параметрам равны $z_1 = -0.5874$, $z_2 = 0.8538$, $z_3 = 0.2730$, $z_4 = 0.6495$.

Параметр поляризуемости практически незначим и оказывает только возмущающее влияние, что согласуется с данными работы I^7 ; при его исключении коэффициент корреляции не понижается, в то время, когда исключение параметров B или δ^2 существенно понижает R . Получено следующее трехпараметровое уравнение, описывающее влияние свойств растворителей на скорость процесса:

$$\lg k \cdot 10^3 = -0.150 + 0.501 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - 0.315 B + 0.677 S^2$$

$$R = 0.9763, \quad S^2 = 0.011$$

Зависимость $y' = \lg k - f(B) + f(S^2) = f(\varepsilon)$ представлена на рис.7.

Положительный знак коэффициента регрессии при параметре полярности указывает на относительную стабилизацию активированного комплекса вследствие его неспецифической сольватации, т.е. на увеличение константы скорости процесса с ростом ε растворителя, способствующей превращению исходного донорно-акцепторного комплекса в ионную пару и дальнейшему распаду в продукты превращения.

Отрицательный знак коэффициента при B указывает на относительную стабилизацию исходных реагентов путем их нуклеофильной сольватации. Вероятно происходит конкурентное взаимодействие растворителя с реагентами, снижающее их эффективную концентрацию и в результате — концентрации донорно-акцепторного комплекса $RCOON \cdot SOCl_2$. Приведем еще общие коэффициенты корреляции двухпараметровых уравнений:

$$\lg k = f(\nu, \varepsilon) \quad R = 0.8668; \quad \lg k = f(\varepsilon, S^2) \quad R = 0.9644$$

$$\lg k = f(\varepsilon, B) \quad R = 0.8959; \quad \lg k = f(B, S^2) \quad R = 0.9387.$$

Во всех уравнениях знак коэффициента регрессии при B отрицательный.

Так как вследствие плохой растворимости бензойной кислоты в большинстве растворителей эксперименты в работе¹⁷ проводились в присутствии большого избытка $SOCl_2$ /5моль/л 720г/л /, то рассматриваются фактически смеси $SOCl_2$ — растворитель, свойства которых вследствие возможного ме-

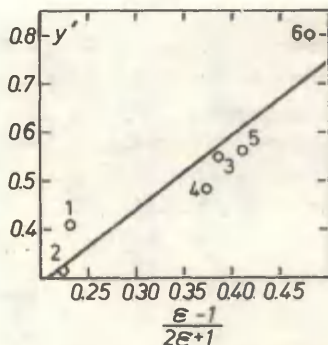
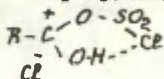


Рис.7. Влияние растворителей на скорость взаимодействия бензойной кислоты с

Зависимость $y' = \lg k \cdot 10^3 +$
 $-0.150 + 0.501 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - 0.315 B - 0.677 S^2$ от

молекулярного взаимодействия / $SOCl_2$ относится к довольно сильным акцепторам электронов²⁰ / отличны от свойств чистых растворителей. Тем не менее, общий характер влияния свойств растворителя несомненно отражается приведенными уравнениями правильно.

Таким образом, полученные результаты подтверждают выдвинутое ранее предположение об образовании карбоновой кислотой соединения с $SOCl_2$, превращающегося затем через одну или несколько стадий в хлорангидрид, SO_2 и HCl ⁶⁻⁸. Вероятно, донорно-акцепторный комплекс $RC(=O)OH:SOCl_2$ перегруппировывается, в соответствии с¹⁰, в ионную пару что является лимитирующей стадией реакции.



Литература

1. W.Gerrard, A.M.Trush, J.Chem.Soc, 1953, 2117.
2. M.A.Beg, H.N.Singh, Z.phys.Chem., 227, 272 (1964).
3. M.A.Beg, H.N.Singh, Z.phys.Chem., 237, 128 (1968).
4. H.N.Singh, M.A.Beg, J.Ind.Chem.Soc., 45, 237 (1968).
5. H.N.Singh, M.A.Beg, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 70, 640 (1968).
6. Р.Г.Макитра, М.М.Никипанчук, М.Н.Дидыч, ДАН УССР, сер.Б, 1973, 639.
7. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг, М.Н.Середницькая, О.Е.Туркевич, Кинетика и катализ 16, 812 /1975/ .Деп.ВИНИТИ №92-75.
8. Р.Г.Макитра, Я.М.Ціканчук, О.Е.Туркевич, ДАН УРСР, сер.Б, 1976, 435.
9. О.Е.Барановская, Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг, Г.А.Денис, О.И.Мурашко, Л.М.Супик, Реакц.способн.органич.соед. 14, 51 /1977/.
10. Е.Л.Вулах, Э.Г.Фрейдлин, С.С.Гитис, ЮрХ II, 1481 /1975/
11. Я.Н.Пириг, М.В.Никипанчук, Р.Н.Мандрыч, Е.М.Довбенчук, Д.К.Толопоко, Укр.хим.ж. 39, 157 (1973).
12. В.И.Микин, Д.А.Иданов.Корреляционный анализ в органической химии. Ростов, 1963, изд.Ростов.ун-та, с.318.
13. В.К.Паршиков, Б.В.Пассет, Н.В.Копейна, Реакц.способн. органич.соед., 13, 318 /1976/.

14. О.Е.Туркевич, Р.Г.Макитра, Реакц.способн.органич.соед. 10, 745 /1973/.
15. J.Leffler, J.Org.Chem., 20, 1202 (1955).
16. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций. Изд. "Химия", 245 /1967/.
17. С.С.Гитис, Е.Л.Вулах, Э.Г.Фрейдлин, В.Г.Фрейдлин, Изв. вуз. СССР -Химия и хим.технология 20, 86 /1977/.
18. И.А.Кошпель, В.А.Пальм, Реакц.способн.органич.соед. 8, 291 /1971/.
19. Д.К.Толопко, Р.Г.Макитра, М.С.Макарук, А.М.Середницкий, М.В.Никипанчук, Е.М.Довбенчук. Укр.хим.н.: 39, 395 /1973/.
20. Р.Г.Макитра, Я.М.Пиріг, Р.В.Сендега, О.Е.Туркевич, ДАН УРСР, сер.Б, 1976, 998.

КИНЕТИКА ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПИПЕРИДИНА К β -ЗАМЕЩЕННЫМ
АКРИЛОНИТРИЛАМ.

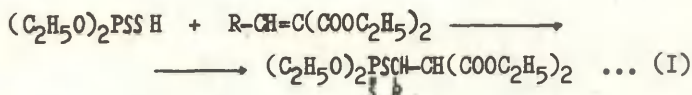
О. Адоменене, Г. Денис, З. Стумбrevичyte

Вильнюсский Государственный Университет им. В.Капсукаса

Поступило 6 февраля 1978 г.

Введение алкильных заместителей в β -положение акрилонитрила снижает скорость реакции присоединения пиперидина к активированной двойной связи. Скорость реакции сильно уменьшается при увеличении алкильного заместителя. цис-Изомеры β -алкилакрилонитрилов более реакционноспособны по сравнению с транс-изомерами. При введении фенильной группы в β -положение акрилонитрила скорость присоединения пиперидина падает практически до нуля. Реакция присоединения обратима; положение равновесия сдвигается в сторону исходных веществ при увеличении β -алкильного заместителя.

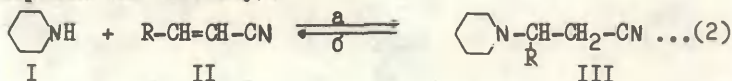
Влияние β -замещения на реакционную способность активированной этиленовой связи в реакциях нуклеофильного присоединения изучено довольно широко препаративными методами ^{1,2}. Кинетические работы ³⁻⁹ немногочисленные и несистематические. В основном изучается влияние метильного или фенильного заместителей. Во всех случаях введение β -заместителей замедляет реакции нуклеофильного присоединения; например, присоединение глицина замедляется в 15 - 25 раз при введении β -метильной группы в акрилонитрил, акриламид и метилакрилат ³; при введении фенильной группы в β -положение винилфенилкетона реакция присоединения ионов гидроксидов замедляется в 400 раз ⁶. В работе ⁷ изучено влияние ряда β -алкильных заместителей на скорость реакций (I) нуклеофильного присоединения (45°, в смеси гептан - ксилол):



Заместители R и константы скорости (л.моль⁻¹.сек⁻¹):
 CH₃, 9,37·10⁻⁴; C₂H₅, 4,57·10⁻⁴; C₃H₇, 3,6·10⁻⁴; CH(CH₃)₂,
 1,5·10⁻⁴.

Авторы работ ^{3,4} полагают, что влияние β-алкильных заместителей обусловлено прежде всего пространственными факторами, но могут иметь значение и электронные факторы: стабилизация исходного олефина путем сверхсопряжения алкильных заместителей с двойной связью ³, дезактивация электрофильного центра α,β-ненасыщенного соединения за счет индукционного влияния алкильных заместителей ⁴.

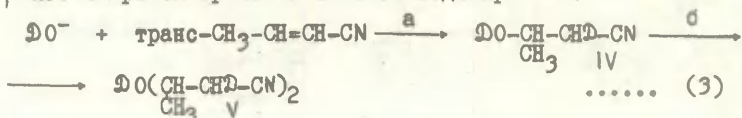
В настоящем сообщении приведены константы скорости реакции присоединения пиперидина к β-замещенным акрилонитрилам (см. таблицу):



где R = цис- и транс-CH₃, цис- и транс-C₂H₅, транс-CH(CH₃)₂, транс-C₆H₅. Реакция (2) обратима; положение равновесия сильно зависит от заместителя R (см. таблицу). Можно отметить, что влияние β-заместителей на реакционную способность этиленовой связи акрилонитрила имеет иной характер по сравнению с теми же α-заместителями ¹⁰. Влияние заместителей R на скорость реакции (2а) качественно такое же, как в реакции (I), однако чувствительность изученной нами серии реакций к величине заместителя намного больше.

Вследствие основной диссоциации пиперидина в среде присутствует второй нуклеофильный реагент – ионы гидроксила, которые тоже могут присоединяться к двойной связи замещенных акрилонитрилов. Константа скорости атаки незамещенного акрилонитрила ионами гидроксила (в воде, 25°) равна 2,6·10⁻⁴ л.моль⁻¹.сек⁻¹ ¹¹. Это более чем на три порядка меньше константы скорости присоединения пиперидина при тех же условиях (0,508 л.моль⁻¹.сек⁻¹) ¹². В том случае, если дез-

активирующее влияние β -алкильных заместителей обусловлено в основном стерическими факторами, можно ожидать увеличения относительной скорости атаки ионов гидроксила в случае присоединения пиперидина к β -алкилзамещенным акрилонитрилам. Методом ПМР мы изучили кинетику реакции ионов DO^- с β -метилакрилонитрилом в тяжелой воде при 45° :



Константа скорости реакции (3а) равна $4,0 \cdot 10^{-5}$ л.моль $^{-1}$.сек $^{-1}$. Таким образом, и в этом случае скорость присоединения пиперидина к этиленовой связи на три порядка выше скорости атаки ионов гидроксила; реакцию (3) можно не учитывать при расчете констант скорости реакции (2а).

Таблица

Константы скорости (л.моль $^{-1}$.сек $^{-1}$) и положения равновесия (в % превращения пиперидина) реакции присоединения пиперидина к β -замещенным акрилонитрилам в воде при 45° .

R в R-CH=CH-CN	$k \cdot 10^2$	Положение равновесия
H а	223 ± 3 б	$97,0 \pm 0,4$
цис-CH ₃	$5,21 \pm 0,09$	$59,3 \pm 0,6$
транс-CH ₃	$4,61 \pm 0,05$	- " -
цис-C ₂ H ₅	$2,32 \pm 0,07$	$37,6 \pm 0,9$
транс-C ₂ H ₅	$0,95 \pm 0,05$	- " -
транс-CH(CH ₃) ₂	$0,074 \pm 0,004$	19 ± 2
транс-C ₆ H ₅	0 в	-

а лит. данные 10 ; б среднее квадратическое отклонение; в ввиду плохой растворимости β -фенилакрилонитрила в воде, реакцию проводили в 40% этаноле.

Реакция (2б) является удобным объектом для изучения кинетики и механизма реакций отщепления с образованием активированной двойной связи. Подробное изучение кинетики реакции (2б) является предметом дальнейшей нашей работы.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Смесь изомеров β -метилакрилонитрила получили изомеризацией цианистого аллила в присутствии триэтиламина ¹³. Цианистый аллил получен взаимодействием бромистого аллила и цианистой меди ¹⁴. Цис- и транс- β -метилакрилонитрилы (т.кип. 106,4-107,1° и 122,0-122,8°, соответственно) разделены двухкратной ректификацией на колонке эффективностью 20 т.т. Смесь изомеров β -этилакрилонитрила и I-циано-бутена-2 получили пиролизом Δ -ацетоксивалеронитрила ¹⁵. Δ -Оксивалеронитрил синтезировали аналогично методике ¹⁶, из масляного альдегида и цианистого калия; полученный продукт ацетилировали хлористым ацетилом. цис- β -Этилакрилонитрил (т.кип. 125,3-126,3°) очищали двухкратной ректификацией смеси изомеров. транс- β -Этилакрилонитрил (т.кип. 142,5-143,5°) получили кипячением смеси транс- β -этилакрилонитрила и I-циано-бутена-2 с триэтиламином и последующей ректификацией продукта изомеризации. транс- β -Изопропилакрилонитрил (т.кип. 157,0-157,5°) получен по методике ¹⁷ конденсацией изомасляного альдегида с моноамидом малоновой кислоты и дегидратацией полученного β -изопропил-акриламида. Продукт очищали ректификацией. β -Фенилакрилонитрил (т.кип. 130-134°/6 мм рт.ст., т.пл. 23°) получен по методике, аналогичной ¹⁸, оксимированием коричневого альдегида и дегидратацией полученного оксима. Продукт очищен методом жидкостной хроматографии на окиси алюминия. Пиперидин очищен двухкратной ректификацией. Чистоту всех исходных веществ контролировали методами ПМР и газовой хроматографии.

Определение констант скорости реакции присоединения пиперидина к β -замещенным акрилонитрилам. Кинетику реакций (2) изучали в водном растворе при температуре $45,00 \pm 0,02^\circ$ кондуктометрическим методом. Электропроводность реакционной смеси в ходе реакции уменьшается из-за превращения (I) в (III), так как константа основной диссоциации продукта присоединения (III) примерно на три порядка меньше константы основной диссоциации пиперидина. Аппаратура и методика кинетических измерений описана в ^{12, 19}.

Измеряя изменение электропроводности реакционной смеси во времени, по калибровочной кривой (состав – электропроводность) получали зависимость концентрации продукта от времени. Путем графического дифференцирования или дифференцированием эмпирических формул, аппроксимирующих кинетическую кривую²⁰, находили значения скорости реакции в ряде моментов времени и строили кривую зависимости скорости реакции от времени $dx/dt = f(t)$. Экстраполированием полученной кривой находили скорость реакции $(dx/dt)_0$ в момент времени $t = 0$. Константу скорости вычисляли по формуле $k = (dx/dt)_0 / (a - y) \cdot b$. Здесь a и b – начальные концентрации соединений (I) и (II), y – концентрация ионов пиперидиния, вычисленная по формуле $y = -K_B/2 + (K_B^2/4 + K_B \cdot a)^{1/2}$, где K_B – константа основной диссоциации пиперидина. Концентрации исходных веществ варьировали в интервале $0,005 - 0,02$ моль·л⁻¹. Каждая константа является средним арифметическим значением констант 4 – 5 опытов.

Определение положений равновесия реакций (2). Положения равновесия серии реакций (2) определяли кондуктометрическим методом, следя за ходом реакции до тех пор, пока электропроводность раствора не меняется в течение 30 мин. По калибровочной кривой определяли концентрацию пиперидина в равновесном положении. Опыты проводили при эквимольных исходных концентрациях соединений (I) и (II), равных $0,01$ моль·л⁻¹, а также со стороны продукта реакции (2а), при исходной концентрации соединения (III), равной $0,01$ моль·л⁻¹. Равновесные концентрации пиперидина совпадают в случае реакции присоединения к цис- и транс-β-алкилакрилонитрилам, и представлены (в % превращения пиперидина), как среднее арифметическое значение 6 – 9 опытов.

Определение константы скорости реакции ионов $D0^-$ с транс-β-метилакрилонитрилом. Кинетику присоединения ионов $D0^-$ к этиленовой связи транс-β-метилакрилонитрила изучали в растворе тяжелой воды при температуре $45,0 \pm 0,2^\circ$ и концентрациях $NaOD$ $0,5 - 1,0$ моль·л⁻¹ и транс-β-метилакрилонитрила $0,3 - 0,5$ моль·л⁻¹ на ПМР спектрометре "ХИТАЧИ Р-22". Скорость реакции определяли по увеличению

интегральной интенсивности сигнала метильной группы соединений (IV) и (V) - дублета при 1,62 м.д. Константу скорости реакции вычислили по начальной скорости, которую получали путем графического дифференцирования кинетической кривой зависимости концентрации соединения (IV) от времени и экстраполированием полученных значений скорости к начальному моменту времени. Определенное значение константы скорости, равное $(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ л.моль⁻¹.сек⁻¹, является средним арифметическим значений констант трех параллельных опытов.

Л и т е р а т у р а

1. С.Патай, Ц.Раппопорт, в сб. "Химия алкенов" Изд."Химия", Л., 1969, стр. 263 - 291.
2. С.И.Суминов, А.Н.Кост, Усп. химии, 38, 1933 (1969).
3. M.Friedman, J.S.Wall, J.Org.Chem., 31, 2888 (1966).
4. S.T. McDowell, C.J.M.Stirling, J.Chem.Soc.(B), 1967, 351.
5. R.H.Ring, G.C.Tesoro, D.R.Moore, J.Org.Chem., 32, 1091 (1967).
6. P.Čarsky, P.Zuman, V.Norak, Coll.Czech.Chem.Comm., 30, 4316 (1965).
7. А.Н.Пудовик, Р.А.Черкасов, ИОХ, 38, 2532 (1968).
8. C.A.Bunton, G.J.Minkoff, J.Chem.Soc., 1949, 665.
9. R.Luft, S.Delatre, J.-P.Arnaudo, Bull.Soc.Chim.France, 1971, 1317.
10. Г.Денис, Л.Архипова, Р.Пупенице, М.Данилевичите, Л.Д.Кунскайте, Реакц.способн.орг.соед., 9, 345 (1972).
11. C.Tatsumi, R.Ketani, Bull.Univ.Osaka Prefect.(B), 21, 123 (1969).
12. Г.И.Денис, Л.Д.Д.Кунскайте, А.К.Вайткявичус, А.В.Климавичус, Реакц.способн.орг.соед., 12, 275 (1975).
13. J.W.Lynn, R.L.Roberts, J.R.Kilsheimer, J.Org.Chem., 26, 4300 (1961).
14. R.A.Leth, R.P.Linstead, J.Chem.Soc., 1932, 443.
15. D. L.MackPeck, P.S.Starcher, B.Phillips, J. Am.Chem.Soc., 81, 680 (1959).

16. W.J.Bailey, F.E.Naylor, J.J.Hewitt, J.Org.Chem., 22, 1076 (1957).
17. M.Roas, M.Burnett, J.Am.Chem.Soc., 71, 3562 (1949).
18. Дж.Бек, В.Айди, Синтезы органических препаратов, ИЛ, М., 1949, сб.2, стр. 145.
19. А.К.Вайткявичюс, Кандидатская диссертация, Каунасский Политехнический Институт им. А.Снечкуса, Каунас, 1977.
20. Г.Денис, П.Адоменас, А.Алекнавичюте, С.Ионайтис, Кинетика и катализ, 15, 205 (1974).

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ СКОРОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ
ДИМЕТИЛВИНИЛИДЕНКАРБЕНА К ЯДЕРНОЗАМЕЩЕННЫМ СТИРОЛАМ.

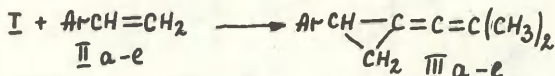
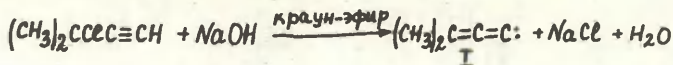
А.П.Молчанов, Р.Р.Костиков.

Ленинградский государственный университет,
кафедра органической химии, Ленинград, 199004.

Поступило 14 февраля 1978 г.

Методом конкурентных реакций определены относительные константы скорости присоединения диметилвинилиденкарбена к ядернозамещенным сти-ролам. Установлена корреляция кинетических дан-ных с σ^+ -константами заместителей в аромати-ческом ядре.

Диметилвинилиденкарбен имеет основное синглетное состояние и проявляет электрофильные свойства [1]. В соответствии с этим присоединение карбена к кратной связи проходит дис-стереоспецифично и скорость реакции растет с увеличением степени замещения $C=C$ связи [2]. В данной работе определены относительные константы скорости реакции диметилвинилиденкарбена (I) с ядерно-замещенными сти-ролами (Па-е). При взаимодействии карбена (I), генерированного "двухфазным" методом из 3-хлор-3-метил-1-бутина и 50% водного раствора едкого натра в присутствии дибензо [18] краун-6-эфира [3], со сти-рола-ми (Па-е) получены 2-аридивобутенилиденциклопропаны (Ша-е). Строение соединений (Ша-е) подтверждено данными ИК и ПМР спектроскопии.



В табл. 1 представлены относительные константы скорости присоединения карбена (I) к стиrolам (IIa-e). Из данных этой таблицы видно, что электронодонорные заместители увеличивают, а электроноакцепторные заместители уменьшают скорость данной реакции. Математическая обработка полученных данных показала, что величины $\lg K_{\text{отн.}}$ коррелируют с σ^+ -константами заместителей по уравнению:

$$\lg K_{\text{отн.}} = -(0.36 \pm 0.08) \sigma^+ - (0.068 \pm 0.003) \\ S_0 = 0.07, \quad r = 0.990, \quad n = 6$$

Таблица 1. Относительные константы скорости реакции диметилвинилиденкарбена с ядернозамещенными стиrolами.

заместитель	$K_{\text{отн.}}$	σ^+
p-CH ₃ O	1.59 ± 0.10	-0.778
p-CH ₃	1.05 ± 0.05	-0.311
H	1.0	0
m-CH ₃ O	0.98 ± 0.07	0.047
p-Cl	0.63 ± 0.04	0.114
m-Br	0.57 ± 0.06	0.405

Небольшое отрицательное значение величины ρ показывает, что реакция осуществляется через слабополярное переходное состояние, в котором на углеродном атоме, связанном с ароматическим ядром, появляется частичный положительный заряд, а на карбеновом C-атоме — отрицательный.

В табл. 2 приведены относительные индексы селективности карбенов ($m_{\text{сху}}$) по отношению к стиrolам и алкил-

этиленам, рассчитанные по уравнению:

$$\lg K_{\text{отн.}}^{\text{схУ}} = m_{\text{схУ}} \lg K_{\text{отн.}}^{\text{сСл}_2}$$

По индексам селективности диметилвинилиденкарбен ближе всего к дибром- и фторбромкарбенам, но заметно отличается от изопропилиденкарбена, имеющего отрицательный индекс относительной селективности в реакции с алкилэтиленами. Применение гипотезы о контроле граничными молекулярными орбиталями (МО) в реакции карбенов с олефинами [4] позволяет предположить, что изопропилиденкарбен имеет более низколежащую МО, чем диметилвинилиденкарбен, а переходное состояние реакции первого карбена более рыхлое, чем второго.

Таблица 2. Индексы относительной селективности ($m_{\text{схУ}}$) различных карбенов.

карбен	сериа	
	ArCH=CH_2	$\begin{matrix} \text{R}_1 & \text{R}_3 \\ \text{R}_2 & \text{R}_4 \end{matrix}$
CCl_2	1.0	1.0
CFCl	0.95 [5]	1.28 [5]
CF_2	0.83 [6]	1.48 [6]
CBr_2	0.64 [4]	0.65 [7]
CFBr	0.80 [4]	-
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{X}=\text{C:} \end{matrix}$	0.52 [8]	-0.61 *
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{C}=\text{C:} \end{matrix}$	0.52	0.77 [10]

* -рассчитано из данных [9].

Экспериментальная часть.

Методика проведения конкурентных реакций приведена в [11]. В конкурентных реакциях диметилвинилиденкарбен получали при взаимодействии 3-хлор-3-метил-1-бутена с трет.бутилатом калия в гексане при 0°. Относительные константы скорости рассчитывали по формуле [12]:

$$K_{\text{отн.}}^{\text{А/В}} = \frac{\lg(A_0/A_1)}{\lg(B_0/B_1)}$$

где A_0 и B_0 -начальные концентрации стиролов, A_1 и B_1 -

их конечные концентрации. Концентрации стиролов в реакционной смеси определяли методом ГХХ с применением алканов в качестве внутреннего эталона.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. J. Hehre, J. A. Pople, W. A. Lathan, L. Radom, E. Wasserman, J. Am. Chem. Soc., 98, 4378 (1976).
2. H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc., 83, 4997 (1961).
3. C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 89, 7017 (1967).
4. Р. Р. Костиков, А. П. Молчанов, Г. В. Голованова, И. Г. Зенкевич, И Оп Х, 13, 1846 (1977).
5. R. A. Moss, R. Gerstl, J. Org. Chem., 32, 2268 (1967).
6. R. A. Moss, C. B. Mallon, J. Am. Chem. Soc., 97, 6478 (1975).
7. R. A. Moss, M. A. Joyce, J. K. Huebelton, Tetrahedron Letters, 1975, 4621.
8. P. J. Stang, M. G. Mangum, J. Am. Chem. Soc., 97, 6478 (1975).
9. P. J. Stang, J. R. Madaen, M. G. Mangum, D. P. Fox, J. Org. Chem., 42, 1802 (1977).
10. W. Funasaka, T. Ando, H. Yamanaka, H. Kanehira, Y. Shimokawa, in "Carbenes", v. 1, ed. M. Jones, R. A. Moss, 1972.
11. Р. Р. Костиков, А. П. Молчанов, И. А. Дьяконов, ЖОрХ, 7, 2297 (1971).
12. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, Высшая школа, М., 1969, 200.

ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ОТ СТРУКТУРЫ СИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ.

III О ВЛИЯНИИ ЧИСЛА ПАР СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА КАЖУЩИЙСЯ ОБЪЕМ ПЕРЕСТРУКТУРИЗОВАННОГО СЛОЯ РАСТВОРА

Ю.Л.Халдна, Л.Р.Орасте

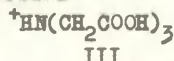
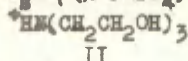
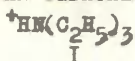
Тартуский государственный университет
Кафедра аналитической химии, Тарту, Эст. ССР

Поступило 10 марта 1978 г.

Измерена зависимость дифференциально-кондуктометрического эффекта $y = \frac{\Delta \kappa}{c}$ для $N(CH_2CH_2OH)_3$ и $N(CH_2COOH)_3$ от концентрации водных растворов хлорной кислоты. Для вычисленного из $y = \frac{\Delta \kappa}{c}$ объема переструктурированного слоя раствора (V_g) соблюдается последовательность V_g для $^+HN(CH_2COOH)_3 > V_g$ для $^+HN(CH_2CH_2OH)_3 > V_g$ для $^+HN(C_2H_5)_3$, что рассматривается как результат дополнительного связывания протонов молекулами воды, электрофильно гидратирующими свободные пары электронов. Из дифференциально-кондуктометрических данных определено значение pK_a $N(CH_2COOH)_3$, как основания ($pK_a = 0,0$).

В ряде работ [1-3] высказана точка зрения, что в водных растворах частицы растворенных веществ окружены слоем переструктурированного растворителя. Мольный объем этого слоя (V_g , см³/моль) определяется размерами растворенных частиц. Кроме того, для водных растворов сильных кислот отмечено, что при наличии большого количества свободных пар электронов в молекуле растворенного соединения наблюдается заметное кажущее увеличение V_g из-за протонизации молекул воды,

электрофильно гидратирующихся рассматриваемое соединение.⁴ Последний вывод сделан в результате сравнения значений V_s для нитробензола, 1,3 - динитробензола и 1,3,5 - тринитробензола.⁴ Для проверки наличия указанного эффекта увеличения V_s при росте числа свободных пар электронов нами определены зависимости $V_s = f(\% \text{HClO}_4)$ для монов



Объемы этих монов близки друг к другу, так как молекулярные рефракции соответствующих оснований, вычисленные по Фогелю⁵ имеют следующие значения: $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $V_D = 33,64$; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ $V_D = 38,26$ и $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ $V_D = 38,36$. Если величина V_s определяется лишь размерами растворенных соединений и не зависит от их химического строения, то следует ожидать, что зависимости $V_s = f(\% \text{HClO}_4)$ для монов I, II и III практически совпадают. И наоборот, если происходит связывание протонов молекулами воды, электрофильно гидратирующими свободные пары электронов в II и III, то на значения V_s влияет количество свободных пар электронов в рассматриваемых монах, что приводит к последовательности V_s для

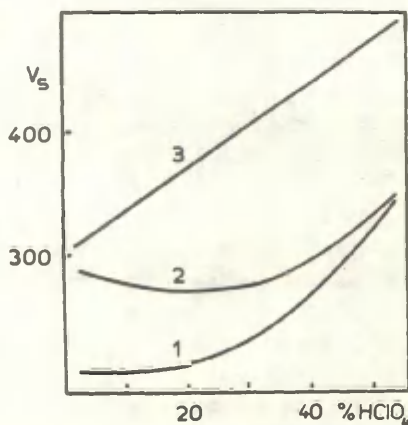


Рис. 1. Зависимость V_s от концентраций хлорной кислоты для протонированных форм следующих оснований:

- 1 - $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$
- 2 - $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$
- 3 - $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$

$III > V$, для $II > V$, для I. Следует отметить, что в I свободных пар электронов нет, а в II и III их количество равно 6 и 12 соответственно. Из рис. I видно, что вышеуказанная последовательность значений V , соблюдается хорошо. Так, если сравнить значения V , для I и III, то последние окажутся почти в два раза больше. Этим подтверждается вывод о том, что в водных растворах сильных кислот происходит протонирование молекул воды, электрофильно гидратирующих центры основности растворенных частиц.

Экспериментальная часть и вычисление значений V

Приведенные на рис. I зависимости $V = f(\% HClO_4)$ вычислялись из результатов дифференциально-кондуктометрических измерений.⁶⁻⁸ Соответствующие данные для иона I взяты из работы.³ Использовались следующие реактивы:

Триэтаноламин "ч" очищался двукратным вымораживанием препарата. Использовался препарат с температурой плавления $20,2 - 20,9^\circ C$ и $d_4^{25} = 1,120 \text{ г см}^{-3}$.

Нитрилотриуксусная кислота "ч" перекристаллизовывалась из бидистиллированной воды. Температура плавления препарата $240,6^\circ C$ (с разложением).

Использовались аппаратура и методика дифференциально-кондуктометрических измерений, описанные в работах.⁶⁻⁸ В табл. I приведены значения дифференциально-кондуктометрического эффекта (y) для монов II и III; при этом

$$y = \frac{\Delta \kappa}{[B]}, \quad (1)$$

где $\Delta \kappa$ - измеренное изменение удельной электропроводности раствора и $[B]$ - молярная концентрация добавки B. Значения V для I и II вычислены по уравнению:³

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

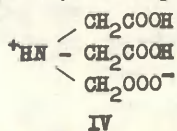
где κ - удельная электропроводность раствора, λ_{H^+} и λ_{BH^+} - эквивалентные электропроводности монов H^+ и BH^+ соответ-

Таблица I.

Дифференциально-кондуктометрический эффект γ (I) при добавлении $N(CH_2CH_2OH)_3$ и $N(CH_2COOH)_3$ к водным растворам $HClO_4$

% $HClO_4$		$\gamma \cdot 10^3$	
$N(CH_2CH_2OH)_3$		$N(CH_2COOH)_3$	
1,1	342	9,9	266
5,2	351	14,7	313
10,1	341	20,2	390
15,0	339	24,7	415
20,2	332	28,7	412
26,6	328	35,3	419
34,9	308	39,1	430
41,8	313	43,6	396
46,4	298	49,9	396
58,3	233	55,8	324

венно. Уравнение (2) выведено для случая, когда добавленное основание В практически полностью протонируется в рассматриваемых растворах сильной кислоты как это имеет место с $N(C_2H_5)_3$ ($pK_a = 10,72$)⁹ и $N(CH_2CH_2OH)_3$ ($pK_a = 7,77$)⁹. Более сложная картина наблюдается в случае добавления к водным растворам хлорной кислоты нитрилтриуксусной кислоты (НТА). Значения константы диссоциации этой кислоты ($pK_I = 1,651$, $pK_2 = 2,948$ и $pK_3 = 10,280$)¹⁰ указывают на то, что в растворах с $pH < 1,6$ НТА преимущественно существует в виде



В литературе нет данных об основности IV II. В связи с этим нами рассмотрены два предельных случая, когда цвиттер-

ион IV является а) сильным основанием с $pK_a > 1$ и б) слабым основанием с $pK_a < -4$. В первом случае значения V_s вычислялись по уравнению (2). Во втором случае^I

$$V_s = \frac{10^3 y}{\mu e} \quad (3)$$

Зависимости $V_s = f(\% \text{HClO}_4)$, вычисленные по уравнениям (2) и

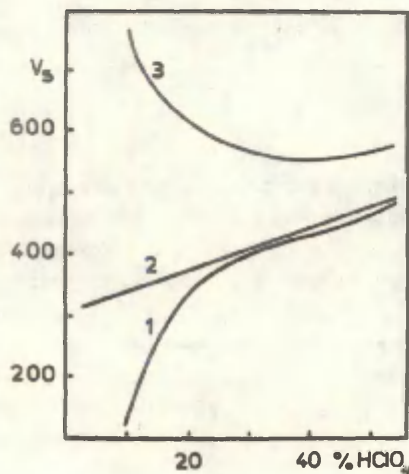


Рис. 2. Зависимости $V_s = f(\% \text{HClO}_4)$, вычисленные:

- 1 - по уравнению (2)
- 2 - по уравнению (4)
- 3 - по уравнению (3)

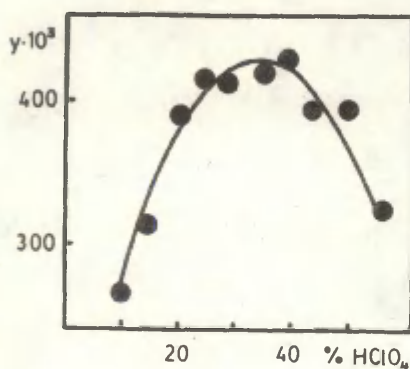


Рис. 3. Зависимости $y = f(\% \text{HClO}_4)$ для НТА:
● экспериментальные
- вычисленные

(3) приведены на рис. 2. В первом случае (V_s по (2)) наблюдается резкое, и ничем не объяснимое уменьшение значений V_s в разбавленных растворах хлорной кислоты (см. рис. 2). Во втором случае, наоборот, в разбавленных растворах кислоты значения V_s (3) растут (см. рис. 2). Поэтому весьма разумным кажется допущение, что цвиттер-ион IV имеет $I > pK_a > -4$, т.е. равновесие между IV и III смещается в сторону образования III в рассматриваемом интервале концентрации $HClO_4$ (от 10 до 55% по массе). В таком случае дифференциально-кондуктометрический эффект (I) выражается уравнением:

$$10^3 \gamma = \alpha V_s + \frac{h_-}{K_a + h_-} (\lambda_{H^+} - \lambda_{BH^+}) \quad (4)$$

где $h_- = 10^{-H_-}$, а H_- - функция кислотности для анионов.¹² Из уравнения (4) определялись значения V_s и K_a при помощи ЭВМ "Найри - 2". Соответствующая программа была написана на основе алгоритма¹³, где в результате итераций минимизируется сумма $\sum (y_{\text{эксп.}} - y_{\text{выч.}})^2$. На рис. 3 показаны экспериментальные и вычисленные зависимости $y = f(\% HClO_4)$ для НТА. При этом лучшее описание экспериментальных данных достигалось, когда допускалось, что значения V_s линейно зависят от $\% HClO_4$ (по массе) - см. рис. 3. В последнем случае найдено, что $pK_a = 0,0$ и $V_s = 302 + 3,5 (\% HClO_4)$. Эта зависимость V_s для III нанесена на рис. 1.

Л и т е р а т у р а

1. М. М. Карельсон, Реакц. способн. орг. соедин., 13, 4(48), 541 (1976).
2. М. М. Карельсон, Реакц. способн. орг. соедин., 14, 1(49), 79 (1977).
3. Ю. Л. Халдна, Л. Р. Орaste, Реакц. способн. орг. соедин., 14, 3(51), 357 (1977).
4. Ю. Л. Халдна, М. М. Карельсон, Л. Р. Орaste, Реакц. способн. орг. соедин.,
5. Справочник химика, Изд. "Химия" I, 394 (1971).

6. Д. Л. Халдна, Л. Р. Орасте, П. Н. Грихин, Реакц. способн. орг. соедин., 14 , 3(51), 348 (1977).
7. Д. Л. Халдна, Х. И. Куура, Ж. физ. химии, 41 , 2787 (1967).
8. Д. Л. Халдна, П. Я. Тальтс, Реакц. способн. орг. соедин., 10 , 1(35), 107 (1973).
9. Р. А. Робинсон, Р. Г. Стокс, Растворы электролитов, Изд. ИЛ, Москва, 601 (1963).
10. А. Б. Martell, V. L. Hughes, J. Am. Chem. Soc., 78 , 1319 (1956).
11. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, Под ред. В. А. Пальма, ВИНТИ, Том II (1), Москва 1976.
12. R. Boyd , J. Am. Chem. Soc., 83 , 4288 (1961).
13. Д. Л. Халдна, Ученые записки Тартуского государственного университета, Тарту, 384 , 118 (1976).

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОСТИ НЕКОТОРЫХ БИНАРНЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

И.А.Кошпель, Д.Б.Кошпель

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

Поступило 10 марта 1978 г.

Предложена шкала параметров электрофильности некоторых бинарных водно-органических сред. Обсуждаются проблемы, связанные с формальным определением параметров специфической сольватирующей способности смешанных растворителей.

Согласно общему уравнению^{1,2} для количественного учета сольватационных эффектов

$$A = A_0 + yY + pP + eE + bB + \delta E_s \quad (1)$$

для характеристики специфической сольватирующей способности среды (при постоянстве стерического фактора) необходимо учитывать её кислотные или электрофильные (выражаемые через т.н. Е-параметры^{1,2,3}) и основные или нуклеофильные (выражаемые через т.н. В-параметры^{1,2,4}) свойства.

К настоящему времени предложены Е и В параметры для большого количества индивидуальных растворителей^{3,4}, а также и для бинарных систем вода-серная кислота^{5,6} и вода-хлорная кислота^{5,6}. В то же время ясно, что большой практический интерес представляет также построение шкал параметров обобщенных кислотности и основности таких широко распространенных смешанных растворителей как вода-спирты, вода-ацетон, вода-диоксан и некоторые другие.

По аналогии с индивидуальными растворителями и из чисто практических соображений целесообразно использовать в качестве основы для построения Е-шкалы электрофильности указанных бинарных систем Е_T параметры Димрота-Райхардта⁷, вычисленные для этих же водно-органических растворителей на основе сольватохромных сдвигов максимумов поглощения

($\mathcal{I} \rightarrow \mathcal{I}^*$ переход) п-фенолпиридинный бетаина.

По определению шкала электрофильной сольватирующей способности индивидуальных растворителей выводится из E_T параметров по формуле

$$E = 25,10 - 14,48Y - 9,59P, \quad (2)$$

где $Y = (\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)$ и $P = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$

Предполагая соблюдение этой зависимости также и для бинарных сред, из ур-я (2) на основе E_T величин, в принципе, можно вычислить соответствующие параметры электрофильности для некоторых смешанных растворителей.

Результаты этих расчетов приведены в табл. I. На рис. I и 2 изображена зависимость величин E для этих водно-органических растворителей от молярной доли воды (N_{H_2O}), а на рис. 3 сопоставлены E и E_T параметры. Из таблицы I и из последнего рисунка видно, что ввиду относительного постоянства вкладов полярности и поляризуемости для водных спиртов и водного ацетона между E_T величинами и E параметрами соблюдается приближенная линейная зависимость, т.е. изменение E_T параметров этих сред почти полностью обусловлено изменением электрофильной сольватирующей способности. Ввиду существенного изменения фактора полярности, аналогичная линейность явно не соблюдается для системы диоксан-вода. Видно, что параметр E для этой системы практически не меняется в смесях, содержащих сильно варьирующиеся количества воды (от $N_{H_2O} = 0,019$ до $N_{H_2O} = 0,60-0,70$), в то время как величина E_T в этом интервале изменения N_{H_2O} меняется почти на 20 единиц.

Аналогичная возможность построения шкалы обобщенной основности B для этих же смешанных растворителей также на основе первичного стандартного процесса⁷ отсутствует ввиду

⁷ B -параметры^{1,2,4} вычислены из сдвигов частот валентных колебаний HO -группы фенола при комплексообразовании с основанием B в среде CCl_4 :

$$B = \Delta \nu_{\substack{CCl_4 \\ PhOH}} = \nu_{\substack{CCl_4 \\ PhOH}} - \nu_{\substack{CCl_4 \\ PhOH...B}},$$

где $\nu_{\substack{CCl_4 \\ PhOH}}$ и $\nu_{\substack{CCl_4 \\ PhOH...B}}$ относятся к "свободному" и связанному в комплекс с основанием B фенолу.

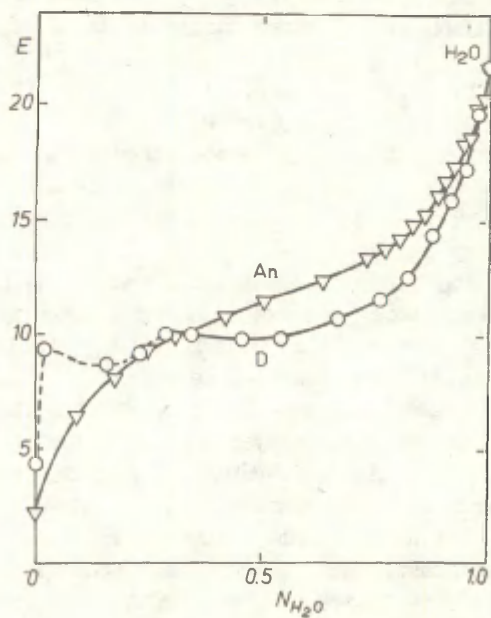


Рис. I

Зависимость параметров электрофильности E для бинарных систем вода-диоксан и вода-ацетон от молярной доли воды N_{H_2O} .

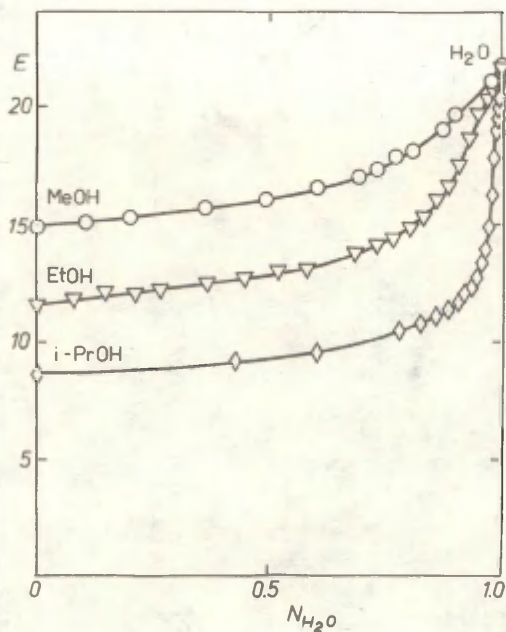


Рис. 2

Зависимость параметров электрофильности E для бинарных систем вода-метанол, вода-этанол и вода-изопропиловый спирт от молярной доли воды N_{H_2O} .

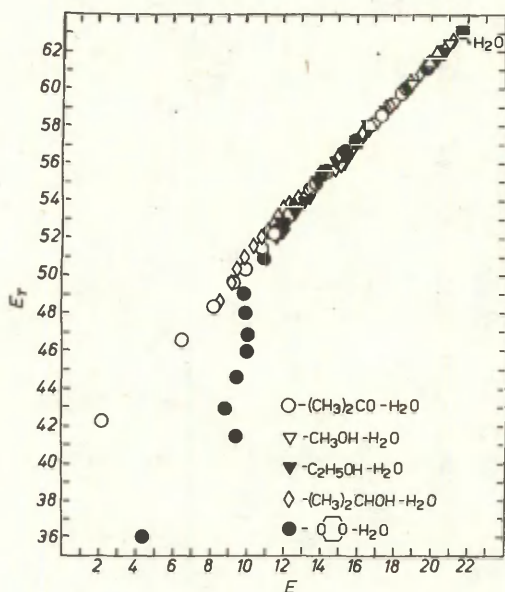


Рис. 3

Сопоставление E_T и E параметров некоторых бинарных водно-органических растворов.

Таблица I
Параметры электропроводности некоторых водно-органических растворовителей

Ацетон - вода				Диоксан - вода				МетOH - H ₂ O						
$\kappa_{H_2O \cdot 100} E_T$	γ_T	pP	κ	$\kappa_{H_2O \cdot 100} E_T$	γ_T	pP	κ	$\kappa_{H_2O \cdot 100} E_T$	γ_T	pP	κ			
0	42.2	12.8	2.1	2.2	0	38.0	4.1	2.4	4.4	0	55.5	13.6	2.0	54.8
9.4	46.5	12.9	2.0	6.5	1.9	41.4	4.5	2.4	9.4	10.5	55.8	13.6	2.0	15.1
17.6	49.3	13.0	2.0	8.2	16.4	42.9	6.6	2.4	8.8	19.9	56.1	13.7	2.0	15.3
24.8	49.6	16.2	2.0	9.3	23.2	44.5	7.6	2.4	9.4	35.9	56.6	13.9	2.0	15.6
31.1	56.3	13.3	2.0	9.9	29.1	45.9	8.4	2.4	10.0	49.0	57.2	14.0	2.0	16.1
41.8	51.4	13.5	2.0	10.8	34.4	46.7	9.1	2.4	10.1	59.9	57.8	14.1	2.0	16.6
56.4	52.2	13.6	2.0	11.5	45.4	49.0	10.6	2.4	9.9	69.1	58.3	14.1	2.0	17.1
63.6	53.3	113.8	2.1	12.3	54.1	48.0	11.7	2.4	9.8	73.2	58.6	14.1	2.0	17.4
73.1	54.5	13.9	2.1	13.4	66.9	56.9	12.6	2.3	16.9	77.1	59.2	14.2	2.0	17.9
76.9	54.9	14.0	2.1	13.7	75.9	52.3	13.3	2.3	11.6	80.6	59.4	14.2	2.0	18.1
80.3	55.4	14.0	2.1	14.2	82.5	53.6	13.7	2.2	12.6	87.0	60.3	14.2	2.0	19.0
83.3	56.1	14.1	2.1	14.8	87.6	55.6	13.9	2.2	14.4	90.0	61.0	14.3	2.0	19.6
85.9	56.6	14.1	2.1	15.3	91.7	57.2	14.1	2.1	15.9	97.7	62.4	14.3	2.0	21.0
68.8	57.4	14.1	2.1	16.1	95.0	58.6	14.2	2.1	17.2	100.0	68.1	14.3	2.0	21.7
					97.7	61.1	14.3	2.0	19.7					
					100.0	63.1	14.3	2.0	21.7					

Продолжение таблицы I

Ацетон - вода				Этиловый спирт - вода				Изопропиловый спирт-вода						
$M_{H_2O} \cdot 100$	E_T	УУ	РР	E	$M_{H_2O} \cdot 100$	E_T	УУ	РР	E	$M_{H_2O} \cdot 100$	E_T	УУ	РР	E
90.5	58.1	14.2	2.1	16.7	0	51.9	13.1	2.1	11.6	0	49.6	12.7	2.2	8.6
92.4	53.7	14.2	2.1	17.3	7.7	52.2	13.2	2.1	11.8	42.6	49.6	13.1	2.2	9.2
94.2	59.8	14.2	2.1	18.4	14.5	52.6	13.2	2.2	12.1	60.2	50.3	13.5	2.2	9.5
95.8	60.1	14.3	2.1	18.6	20.8	52.7	13.5	2.1	12.0	76.1	51.0	13.8	2.2	9.9
97.3	61.4	14.3	2.1	19.9	26.4	52.9	13.5	2.1	12.2	78.0	51.6	13.9	2.2	10.4
98.7	61.8	14.3	2.1	20.3	44.7	53.7	13.7	2.1	12.8	85.8	52.4	14.0	2.1	11.2
100.0	63.1	14.3	2.1	21.7	51.9	54.0	13.8	2.1	13.0	88.4	52.7	14.1	2.1	11.4
					58.1	54.2	13.8	2.1	13.2	90.4	53.0	14.1	2.1	11.7
					68.3	55.0	14.0	2.1	13.8	92.0	58.4	14.2	2.1	12.0
					72.6	55.3	14.0	2.1	14.1	93.4	53.7	14.2	2.1	12.3
					76.4	55.6	14.1	2.1	14.3	94.5	54.1	14.2	2.0	12.8
					79.8	56.1	14.1	2.1	14.8	96.3	55.4	14.3	2.0	14.0
					82.9	56.6	14.1	2.1	15.3	97.1	56.3	14.3	2.0	14.9
					85.7	57.3	14.2	2.1	15.9	97.7	57.6	14.3	2.0	16.2
					88.8	58.0	14.2	2.1	16.6	98.3	59.2	14.3	2.0	17.8
					90.7	58.9	14.2	2.1	17.5	99.2	61.3	14.3	2.0	19.9
					92.8	60.0	14.2	2.0	18.7	99.4	61.7	14.3	2.0	20.3
					96.7	61.7	14.3	2.0	20.3	99.2	61.3	14.3	2.0	19.9
					98.4	62.4	14.3	2.0	21.0	100.0	63.1	14.3	2.0	21.7
					100.0	63.1	14.3	2.0	21.7					

невозможности измерения ИК-сдвигов НО-группы фенола в водно-органических растворителях. Поэтому в качестве весьма грубого и заведомо искаженного приближения можно вычислить B -величины бинарных растворителей, состоящих из компонентов r и s (N_s - молярная доля компонента s , B_r и B_s - соответствующие обобщенные основности⁴ чистых компонент) на основе молярнодольной линейности типа:

$$B_{rs} = B_r + (B_s - B_r)N_s \quad (3)$$

Необходимо отметить, что проблема количественного расчета зависимости физико-химических характеристик (A) растворенного вещества от состава и химической природы компонентов смешанного растворителя намного более komplицирована чем рассмотрение сольватационных взаимодействий в химически индивидуальных средах:

Не вызывает сомнения, что в общем случае для количественного учета эффектов среды в многокомпонентном растворителе необходимо принимать во внимание как макроскопические свойства среды (т.е. их полярность и поляризуемость), так и все взаимодействия как между растворенным веществом и компонентами смешанного растворителя, так и между последними (типа растворитель - растворитель).

Для примера можно привести простейший случай бинарного растворителя, состоящего из компонентов r и s (характеризующихся молярными долями N_r и N_s). Предполагается, что оба компонента взаимодействуют с растворенным веществом как по механизму неспецифической (параметры Y_r , Y_s , P_r и P_s), так и специфической (E_r , E_s , B_r и B_s) сольватации. Для системы во всем диапазоне изменения ее состава предполагают постоянство относительных вкладов сольватационных взаимодействий всех типов (типа растворенное вещество - растворитель и растворитель - растворитель). Тогда, при условии соблюдения уравнения (I) для любой физико-химической характеристики A (напр. E_T , $\log k_t$ - BuCl и λ MeOD и т.д.), в двухкомпонентном смешанном растворителе справедлива² простая зависимость

$$A = A'_0 + X_{TS} N_S \quad (4)$$

где $A'_0 = A_0 + yY_T + pP_T + eE_T + bB_T$ отрезок ординаты

и $X_{TS} = y(Y_T - Y_T) + p(P_S - P_T) + e(E_S - E_T) + b(B_S - B_T)$ наклон прямой.

Понятно, что любые изменения механизма сольватации (сдвиги сольватационных равновесий, изменение состава сольватационных комплексов и т.д.) или даже природы самого изучаемого процесса должны привести к изменению характерных для рассматриваемого процесса величин y , p , e и b . Феноменологически, это, в свою очередь, должно проявляться в искривлении зависимости типа (4). Естественно, что приведенные рассуждения в одинаковой мере справедливы также для процессов, которые в принципе могут быть использованы для построения шкал специфической сольватирующей способности смешанных растворов.

Из данных таблицы I следует, что линейность типа (4) не соблюдается для $A \equiv E_T$. Для указанных бинарных смесей типа спирт-вода и ацетон-вода, характеризующихся постоянством вкладов неспецифических сольватационных взаимодействий причина такого поведения вероятнее всего заключается как в изменении характера электрофильной сольватации растворенного вещества компонентами растворителя (изменение состава сольватационных комплексов по мере варьирования состава бинарного растворителя), так и между последними. В случае бинарной смеси диоксан-вода к этим обстоятельствам следует добавить еще и явное непостоянство вклада фактора полярности среды в брутто-эффектах среды.

Искривление зависимости (4) для $A \equiv E$ можно объяснить аналогичным образом (по естественным причинам влияние как факторов полярности, так и поляризуемости исключается из рассмотрения их формальным учетом уравнением (2)).

Ввиду их потенциально-неоднородного характера следует ожидать, что несоответствующие условию линейности (4) параметры специфической сольватирующей способности (E и B) сме-

ванных растворителей должны обладать гораздо меньшей универсальностью по сравнению с соответствующими параметрами для индивидуальных растворителей. Наоборот, можно ожидать, что указанные ограничения не распространяются на параметры электрофильности и нуклеофильности смешанных растворителей, состоящих из однотипных компонентов (напр. типа спирт-спирт⁸, ДМСО-ДМС⁹, ДМСО- $C_6H_5NO_2$ ¹⁰, $C_6H_6-C_5H_5N$ ¹⁰ и т.д.), подчиняющихся соотношению (4). Проблема применимости вычисленных по уравнениям (2) и (3) шкал электрофильности и основности бинарных смесей будет обсуждена в отдельном сообщении.

Л и т е р а т у р а

1. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 8, 291 (1971).
2. I.A.Koppel and V.A.Palm, глава У в книге N.B.Chapman, J.Shorter (eds.), "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum, London, New York, 1972.
3. И.А.Коппель, А.И.Пау, Реакц.способн.орган.соедин., II, 139 (1974).
4. И.А.Коппель, А.И.Пау, Реакц.способн.орган.соедин., II, 121 (1974).
5. Ю.Л.Халдна, И.А.Коппель, П.Я.Тальтс, Реакц.способн.орган.соедин., 9, 383 (1972).
6. Т.К.Родима, М.М.Карельсон, Ю.Л.Халдна, И.А.Коппель, Реакц.способн.орган.соедин., 9, 543 (1972).
7. Ch.Reichardt, K.Dimroth, Fortscher. Chem. Forsh 11, 1 (1968).
8. И.А.Коппель, Реакц.способн.орган.соедин., I, 148 (1964).
9. И.А.Коппель, Реакц.способн.орган.соедин., 2, 169 (1965).
10. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 6, 504 (1969).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОГО
РАСПАДА ПОЛИМЕРНОЙ ПЕРЕКИСИ АЗЕЛААНОВОЙ КИСЛОТЫ

Н.С.Цветков, В.Я.Луковский, Р.Г.Макитра, Я.Н.Пирог

Львовский ордена Ленина государственный университет
Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР
г.Львов, УССР

Поступило 16 марта 1978 г.

Исследовано реакции термического разложения полимерной перекиси азелаановой кислоты в 20 растворителях. Определены энергия активации и предэкспоненциальные множители, а также активационные параметры переходного состояния. Между величинами $\Delta H^{\ddagger}$ и $\Delta S^{\ddagger}$ наблюдается компенсационный эффект, что указывает на однородность механизма во всех исследованных растворителях. Влияние растворителя на скорость процесса термолиза перекиси определяется в основном его полярностью и основностью и с достаточной точностью описывается двухпараметровым уравнением: $\lg k \cdot 10^8 = -8,759 + 3,847 f(\epsilon) + 0,00172 V$;
 $R = 0,952$; $S = 0,192$.

В ряд не укладываются константы скорости в бензонитриле, диоксане, тетрагидрофуране и дибутиловом эфире, что указывает на возможный другой механизм реакции в этих растворителях.

Влияние природы растворителей на скорость и механизм мономолекулярных радикальных реакций до сих пор освещено в литературе недостаточно; в частности, это относится к реакции термического распада перекисей. Некоторые данные по влиянию среды на скорость разложения гидроперекисей и азосоединений приведены в ¹. Влияние растворителей на скорость распада перэфиров связывают с специфической сольватацией перекисных соединений и диэлектрической проницаемостью среды ^{2,3,4}. Скорость термолиза перекиси циклогексанформила и изобутирила

возрастает с диэлектрической проницаемостью, причем в неполярных растворителях она линейно связана с изменением поляризуемости, а в полярных — с диэлектрической проницаемостью. Ранее^{6,7} при изучении распада полимерных перекисей двухосновных алифатических кислот в циклогексане, диоксане, хлороформе, хлорбензоле и четыреххлористом углероде нами было показано, что механизм действия растворителя включает разнообразные факторы, среди которых важное значение имеет растворяющая сила среды и активность свободных радикалов, образующихся в ходе реакции. В настоящей работе изучен распад полимерной перекиси азелаановой кислоты /ППАК/ в широком ряду растворителей с целью установления возможных взаимозависимостей между скоростью распада и свойствами растворителей.

Экспериментальная часть

Характеристика ППАК приведена в⁸. Растворители очищали по методике⁹ и перед употреблением перегоняли в атмосфере очищенного азота. Разложение ППАК проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота. Эффективные константы скорости рассчитывали по уравнению первого порядка. Решение линейных уравнений регрессии производили на ЭЦВМ "Мир-2".

В табл. 1 и 2 приведены значения констант скоростей процесса, энергии активации и предэкспоненциальные множители, а также активационные параметры переходного состояния¹⁰.

Таблица 1.

Эффективные константы скорости термического разложения ППАК в растворителях. Исходная концентрация 0,05 моль/л.

№ п/п	Растворитель	$k \cdot 10^8$, сек^{-1}		$k \cdot 10^5$, сек^{-1}			
				Температура, °C			
		20	65	70	75	80	85
1	2	3	4	5	6	7	8
1. Циклогексан		1,19			8,30	16,0	
2. м-Ксилол		1,47		4,30	8,72	18,3	29,6
3. Четыреххлористый углерод		1,61		3,39	5,78	12,7	20,8

1	2	3	4	5	6	7	8
4. Кумол		1,79		4,30	8,24	17,2	28,1
5. Капроновая кислота		2,25			9,25	17,1	31,8
6. Хлороформ		2,71	3,40	7,08	13,4	24,6	
7. Бензонитрил		4,72	4,80	8,50	17,0	31,5	
8. Хлорбензол		5,66		7,08	12,5	22,4	40,5
9. Дихлорэтан		5,88	5,88	12,3	22,4	40,3	
10. Амилацетат		6,90			14,0	24,9	43,3
11. Уксусная кислота		9,37			24,3	42,7	78,0
12. Анизол		10,0	7,40	13,5	24,5	45,6	
13. Бутиловый эфир		14,0			30,0	53,0	
14. Диоксан		15,0	7,28	13,3	24,7	36,2	73,2
15. н-Бутиловый спирт		21,7		17,0	29,5	51,0	
16. Нитробензол		24,2	11,3	19,8	33,8	60,6	104,5
17. Диметилформамид		26,0	11,6	22,7	39,0	66,5	110,0
18. Диметилсульфоксид		46,6	21,0	40,3	68,9	115,0	
19. Бензиловый спирт		54,7	32,6	59,0	106,0		
20. Тетрагидрофуран		71,9	28,1	47,0	89,5		

Таблица 2.
Термодинамические параметры термоллиза ППАК в растворителях

№ п/п	Растворитель	$E_{ак}$	$\lg A$	ΔH^{**}	ΔS^{**}	ΔZ^{**}
1	2	3	4	5	6	7
1. Циклогексан		32,6	21,4	31,9	14,4	27,0
2. м-Ксилол		32,0	21,0	31,3	12,5	27,0
3. Четыреххлористый углерод		30,5	20,5	29,8	7,8	27,2
4. Кумол		31,2	19,9	30,5	11,0	27,0
5. Капроновая кислота		30,7	20,2	30,0	8,8	26,9
6. Хлороформ		31,3	20,8	30,6	11,5	26,6
7. Бензонитрил		30,2	20,2	29,5	8,7	26,5
8. Хлорбензол		28,5	19,0	27,8	3,1	26,7
9. Дихлорэтан		30,4	20,4	29,7	9,7	26,3

1	2	3	4	5	6	7
10. Амилацетат		28,0	18,7	27,4	2,2	26,6
11. Уксусная кислота		29,0	19,6	28,3	5,9	26,2
12. Анизол		28,8	19,5	28,1	5,5	26,2
13. Бутиловый эфир		28,3	19,2	27,6	4,3	26,1
14. Диоксан		27,1	18,4	26,4	0,5	26,2
15. н-Бутиловый спирт		26,6	18,2	25,9	- 0,5	26,1
16. Нитробензол		26,8	18,4	26,1	0,4	26,0
17. Диметилформамид		26,9	18,5	26,2	0,8	25,9
18. Диметилсульфоксид		26,9	18,7	26,2	2,0	25,5
19. Бензиловый спирт		27,9	19,6	27,2	5,3	25,4
20. Тетрагидрофуран		26,1	18,3	25,4	0,3	25,3

В табл.3 приведены следующие характеристики использованных растворителей: $\frac{n^2-1}{n^2+1}$ и параметр Кирквуда $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$, определяющие поляризуемость и полярность растворителей и их способность к неспецифической сольватации, основность "В" по I и параметр электрофильности Е по II. Так как все эти параметры определены для температур 20-25°C, то по экспериментальным значениям констант скоростей $k_{ак}$ нами были рассчитаны ζ_K для температуры 20°C, которые приведены в таблице I и положены в основу дальнейшего рассмотрения.

Таблица 3.
Характеристика исследованных растворителей.

п/п	Растворитель	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	$\frac{n^2-1}{n^2+1}$	Е	В
Р	2	3	4	5	6
1. Циклогексан		0,2027	0,34081	0	0
2. н-Ксилол		0,2390	0,38302	0	68
3. Четыреххлористый углерод		0,2261	0,36152	0	0
4. Кумол		0,2390	0,3816	0	56
5. Капроновая кислота		0,2807	0,3334		

1	2	3	4	5	6
6. Хлороформ		0,3587	0,3357	3,28	14
7. Бензонитрил		0,4708	0,40037	0	155
8. Хлорбензол		0,3775	0,39684	0	38
9. Дихлорэтан		0,4309	0,35239	3,0	40
10. Ацетат		0,3588	0,3277	0	194
11. Уксусная кислота		0,3872	0,30586	14,6	131
12. Аниол		0,3447	0,39417	1,4	155
13. Бутиловый эфир		0,2895	0,32387	0	285
14. Диоксан		0,2231	0,33845	4,2	237
15. н-Бутиловый спирт		0,4574	0,32381	10,3	231
16. Нитробензол		0,4788	0,41465	0	67
17. Диметилформамид		0,4798	0,34143	2,6	291
18. Диметилсульфоксид		0,4848	0,37212	3,2	362
19. Бензиловый спирт		0,4449	0,40697	10,9	208
20. Тетрагидрофуран		0,4049	0,32916	0	287

Обсуждение результатов

Как видно из наших экспериментальных данных /табл. I/, величины ζ_K возрастают с увеличением полярности и основности растворителей /рис. I/ и /рис. 2/, однако, строгая функциональная зависимость здесь отсутствует.

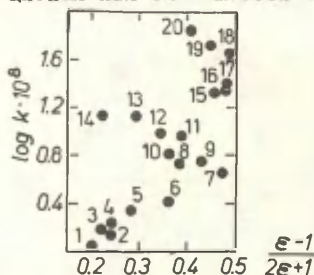


Рис. I. Зависимость ζ_K от параметра Кирквуда растворителей.

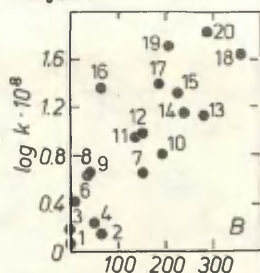


Рис. 2. Зависимость ζ_K от основности В растворителей.

Это по-видимому, объясняется совместным влиянием этих факторов, а также обусловлено влиянием двух других параметров растворителей - поляризуемости и электрофильности. Так как в литературе нет данных для основности капроновой кислоты, этот растворитель /№5/ в дальнейшем из расчетов был исключен. /Номера всех точек на рисунках и в тексте соответствуют нумерации растворителей в таблицах./ Расчет парных коэффициентов корреляции по отдельным параметрам растворителей дает следующие численные значения: для $f(\epsilon) R = 0,680$; $f(\pi) R = 0,033$; $f(\delta) R = 0,806$; $f(E) R = 0,363$. Как видим, на величину $\lg K$ оказывает влияние, хотя и далеко не одинаковое, все четыре параметра растворителя. Поэтому для определения зависимости между $\lg K$ и суммарным эффектом всех параметров использовали метод четырехпараметровой корреляции, предложенный В.А. Пальмом и И.А.Коппелем¹³. При четырехпараметровой зависимости коэффициент корреляции равен 0,900. Данные расчета на ЭЦВМ показывают, что наибольшие отклонения от линейной зависимости, значительно больше доверительной вероятности дают точки №7, 13, 14, 20 /бензонитрил, дибутиловый эфир, диоксан, тетрагидрофуран/. Для исключения точек с наибольшим отклонением проводилось последовательное исключение данных для каждого растворителя с расчетом соответствующего множественного коэффициента корреляции. Так, исключение бензонитрила /№7/ повышает R с 0,900 до 0,932; исключение тетрагидрофурана /№20/ повышает R с 0,932 до 0,953; исключение диоксана /№14/ с 0,953 до 0,969 и дибутилового эфира /№13/ - с 0,969 до 0,985. Это указывает на возможность проявления при проведении реакции в указанных четырех растворителях неучтенных возмущающих факторов, поэтому они также были исключены из дальнейшего рассмотрения. В работе⁷ было отмечено, что скорость распада ППАК в диоксане значительно больше, нежели в других растворителях, что объяснено эффектом индуцированного распада. Возможно и другое объяснение: известно, что простые эфиры, в том числе диоксан и тетрагидрофуран, исключительно легко окисляются кислородом воздуха с образованием перекисей. Хотя взаимодействие этих растворителей с перекисями не исследовано, нельзя исключить возможности прохождения бимолеку-

лярной или цепной реакции, что обуславливает большую скорость процесса в этих растворителях и выпадение их из общего ряда растворителей, вследствие другого механизма реакции.

Для оставшихся 15 растворителей общий коэффициент корреляции становится равным 0,985, что соответствует "хорошей" корреляции¹². При этом уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$\lg k \cdot 10^8 = -10,240 + 3,178 f(\epsilon) + 4,489 f(n^2) + 0,0249 E + \\ + 0,00186 B.$$

$$R = 0,985; \quad S = 0,116.$$

Значения парных коэффициентов корреляции: $f(\epsilon) R = 0,916$; $f(n^2) R = 0,167$; $f(E) R = 0,494$; $f(B) R = 0,803$ показывают, что в растворе происходит как неспецифическая сольватация, которой благоприятствует полярность растворителя, так и специфическая сольватация, в которой примерно равнозначны основность и электрофильность растворителя. Поляризуемость растворителя практически не влияет на сольватацию перекиси. Положительные значения коэффициентов регрессии при всех параметрах указывают на стабилизацию активированного состояния, вследствие взаимодействия его с растворителем, и отсутствие такой стабилизации для исходной перекиси, то есть чем сильнее взаимодействие перекиси в переходном состоянии с растворителем, тем легче идет ее распад.

Как и следовало ожидать, при исключении основности корреляция ухудшается — множественный коэффициент корреляции понижается до 0,945, т.е. попадает уже в пределы "плохой" корреляции¹². Еще больше ухудшает корреляцию исключение параметра полярности — для $\lg k = f(n, E, B)$ $R = 0,903$. К исключению других параметров функция $\lg k$ менее чувствительна: $\lg k = f(\epsilon, E, B)$ $R = 0,955$, и $\lg k = f(n, \epsilon, B)$ $R = 0,970$, т.е. влияние электрофильности относительно малозначимо. При последовательном исключении из этой последней трехпараметровой зависимости отдельных параметров и переходе к двухпараметровым функциям установлено, что влияние растворителя на скорость процесса термического разложения ППАК определяется в основном его полярностью и основностью и с удовлетворительной точностью описывается двухпараметровым уравнением:

$$\lg k \cdot 10^8 = -8,759 + 3,847 f(\epsilon) + 0,00172 V;$$

$$R = 0,952; \quad S = 0,192.$$

На рис.3 приведена зависимость $\lg k \cdot 10^8 - 0,00172 V = f(\epsilon)$

Симбатно полярности и основности растворителей понижается энергия активации /на 6 ккал/моль при переходе от циклогексана до тетрагидрофурана/ и предэкспоненциальные множители /на три порядка/, хотя, как и в случае $\lg k$, линейная зависимость не обнаруживается. Между величинами $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$ наблюдается линейная зависимость /Рис.4/.

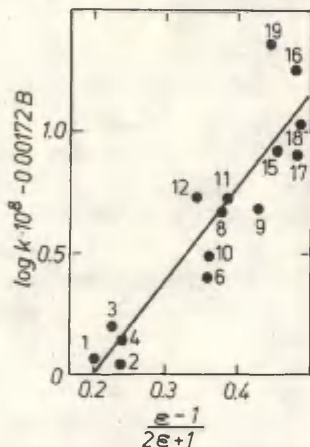


Рис.3. Двухпараметровая корреляция скорости термоллиза ППАК.

Наличие соответствующего компенсационного эффекта указывает на единый химизм /несмотря на различную силу сольватационных эффектов/ в мономолекулярной реакции термического разложения ППАК во всей серии исследованных растворителей. Изокинетическая температура, определенная по наклону прямой $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$, равна 427°K / $R = 0,982$; $s^\pm = 0,154$ /, что значительно выше температуры эксперимента, $338 - 358^\circ\text{K}$, и расчетной температуры 293°K . Также и другие методы определения изокинетической температуры приводят к значениям того же порядка, из зависимостей:

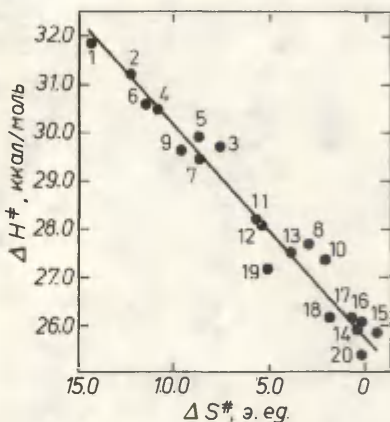


Рис.4. Зависимость $\Delta H^\ddagger$ от $\Delta S^\ddagger$ реакции термоллиза ППАК.

$E_{ак} - \lg A, \quad T = 413 \text{ }^{\circ}\text{K} / R = 0,965 ; \quad s^2 = 0,279 / ;$
 $\lg K_{353} - \lg K_{338}, \quad T = 457 \text{ }^{\circ}\text{K} / R = 0,982 ; s^2 = 0,0018 / ;$
 $\lg K_{353} - \lg K_{343}, \quad T = 419 \text{ }^{\circ}\text{K} / R = 0,992 ; s^2 = 0,0019 / ;$
 $\lg K_{353} - \lg K_{348}, \quad T = 405 \text{ }^{\circ}\text{K} / R = 0,994 ; s^2 = 0,0008 / ;$
 $\lg K_{358} - \lg K_{348}, \quad T = 476 \text{ }^{\circ}\text{K} / R = 0,998 ; s^2 = 0,0144 / .$

При исследовании взаимозависимостей $\lg K - 1/T$, не все прямые пересекаются в одной точке, однако область пересечения большинства из них приходится на температурный интервал $408 \pm 15 \text{ }^{\circ}\text{K}$.

В целом, реакция термоллиза ППАК характеризуется довольно высоким энергетическим барьером $\Delta Z^{\ddagger} = 25-27 \text{ ккал/моль}$, на величину которого мало влияет характер растворителя, что обусловлено наличием компенсационного эффекта. С увеличением сольватации величина $\Delta H^{\ddagger}$ понижается, но получаемый выигрыш в энергии теряется вследствие уменьшения величины $T \Delta S^{\ddagger}$. В результате компенсационного эффекта экспериментальные константы скоростей различаются между собой всего на 1,7 порядка. Подобные закономерности установлены при термическом распаде азосоединений¹⁴.

Наличие специфической нуклеофильной сольватации ППАК донорными растворителями находится в согласии с данными работ^{15,16}, где методами физико-химического анализа показано, что перекись бензоила образует малоустойчивые комплексы с такими донорами, как пиридин и пиперидин. Так как при образовании комплекса происходит частичный переход электронов n - электронных пар на и так неустойчивую перекисную группу, её устойчивость при сольватации ещё более понижается, что приводит к уменьшению величины $\Delta H^{\ddagger}$ реакции термоллиза перекиси. Одновременно с ростом полярности растворителя и образования сольватов перекись изменяет свою конформацию, что облегчает ее дальнейший распад.

Отметим, что в сильном доноре - пиридине, который может окисляться с образованием N -оксидов, реакция термоллиза ППАК идет быстрее, чем в других исследованных растворителях и кри-

вые расхода перекиси имеют сложный, вероятно, автокаталитический характер. Экспериментальные данные не подчиняются уравнениям скорости реакции первого или второго порядков.

Авторы приносят свою благодарность профессору В.А.Пальму за полезную дискуссию при обсуждении экспериментальных данных и аспиранту Т.Дриадо за помощь в проведении расчетов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С.Г.Энтелис, Р.П.Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, М., 364, /1975/.
2. А.А.Туровский, Р.В.Кучер, О.И.Сердюк, А.Е.Батиг, ДАН УССР, сер.Б, 1971, №5, 438.
3. А.А.Туровский, Р.В.Кучер, А.М.Устинова, А.Е.Батиг, ЖОР, 45, 4, 860, /1975/.
4. E.S.Huysen, R.M.VanScoy, J.Org.Chem., 33, 3524, (1968).
5. R.C.Lamb, J.G.Pacifici, P.W.Ayers, J.Amer.Chem.Soc, 87, 3928, 9 (1965).
6. Н.С.Цветков, Р.Ф.Марковская, В.Я.Жуковский. "Кинетика и катализ", 17, 4, 883, /1976/.
7. Н.С.Цветков, В.Я.Жуковский, Р.Ф.Марковская, "Укр.хим.ж.", 42, 12, 1294, /1976/.
8. Н.С.Цветков, Р.Ф.Марковская, "Кинетика и катализ", 10, 1, 57, /1969/.
9. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Руддик, Э.Тупс, Органические растворители, ИЛ, М, 1958.
10. С.Глестон, К.Лейдлер, Г.Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М, 1948.
11. И.А.Коппель, А.И.Пав, Реакц.способн. орг.соедин., 11, 121, /1974/.
12. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л, 1977.

13. И.А.Коппель, В.А.Палым, Реакц.способн. орг. соедин.,
8, 291, /1971/.
14. M.G.Alder, E.J.Leffler, J.Amer.Chem.Soc., 76, 1425 (1954).
15. О.А.Вартапетян, О.А.Чалтыкян, С.А.Хачитрян,
Арм.хим. ж., 25, 731, /1972/.
16. О.А.Вартапетян, С.А.Хачитрян, Уч. записки Ереванского
госуниверситета, 1973, ст.50.

КОНДЕНСАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С ЭФИРАМИ ЦИАН-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ.

1. КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ЭТИЛЦИАН-АЦЕТАТОМ В АБСОЛЮТНОМ ЭТАНОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.

Т.А.Процайло, Р.Г.Макитра, И.Д.Полянский

Львовский завод "Реактив"

Поступило 16 марта 1978 г.

Изучена кинетика конденсации этилцианацетата с формальдегидом в абсолютном этаноле. Установлено, что данная реакция удовлетворительно описывается до 10% -ной глубины преобразования исходных реагентов уравнением скорости второго порядка. Исследовано ингибирующее влияние кислот и каталитическое действие органических оснований на скорость реакции конденсации. По зависимости скорости реакции от концентрации катализатора определены некаталитическая и каталитическая составляющие скорости, установлено наличие предельной эффективной концентрации катализатора. Изучено влияние свойств катализаторов на их эффективность и установлено, что общая скорость процесса в присутствии катализатора удовлетворительно описывается двухпараметровым линейным уравнением, учитывающим влияние их основности и полярности.

Эфиры альфа-цианакриловой кислоты приобрели в настоящее время большое значение как исходные вещества для получения высококачественных клеев-цианакрилатов^I. В основу метода их получения положено взаимодействие формальдегида с эфира-

ми циануксусной кислоты. Основой этой реакции является карбонил-метиленовая конденсация, описанная в литературе как реакция Кновенагеля². Однако, кинетика и механизм реакции получения алифатических цианакрилатов освещены в литературе недостаточно³. Основные результаты, представленные в этой работе, сводятся к следующим положениям:

1) реакция формальдегида с этилцианацетатом имеет первый порядок по каждому из исходных реагентов;

2) в присутствии воды реакция конденсации имеет более сложный характер и, вероятно, является обратимой;

3) процесс катализируется добавкой пиперидина, что согласуется с промышленными данными¹.

Однако, в работе³ показано, что при одинаковых концентрациях пиперидина наблюдается значительная дисперсия значений констант скоростей второго порядка в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов, что указывает на возможность более сложного характера процесса.

Учитывая большой интерес, предъявляемый в настоящее время к промышленному использованию конденсации этилцианацетата и формальдегида, мы попытались в данной работе более детально исследовать кинетику и механизм этой реакции, а также характер влияния катализаторов.

Экспериментальная часть.

Исходные реагенты характеризовались следующими физико-химическими показателями:

1. Этилцианацетат - температура кипения 208°C , показатель преломления n_D^{20} 1,4179, содержание основного вещества не менее 99% (данные хроматографического анализа).

2. Параформ - содержание основного вещества не менее 98%, реакционная способность в метаноле 99%. В исследовании использовался спиртовой раствор формальдегида, полученный путем растворения параформа в этаноле при медленном нагревании.

3. Амины – катализаторы процесса – очищались ректификацией и имели свойства, соответствующие справочным данным.

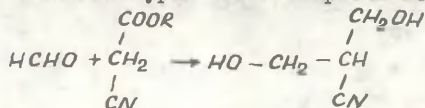
Конденсацию проводили в среде абсолютного этанола (содержания не менее 99.6%), предварительно перегнанного с дефлегматором. Соотношение исходных реагентов равно 1:1 при концентрации 0.3 моль/л. Концентрация катализатора равна $0.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Реакции проводили в двухгорлой колбе емкостью 0.3 л, снабженной мешалкой и прободоборником при температурах 20, 25, 30, 35 и 40 ± 0.1 , °C. Глубину реакции контролировали по концентрации непрореагированного формальдегида, определенной гидроксиламиновым методом⁴. Расчеты проводились на ЭЦВМ "Мир-2".

Результаты и обсуждения.

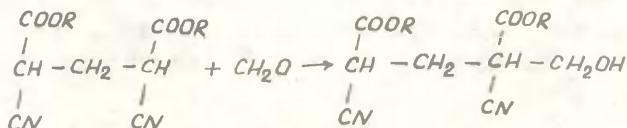
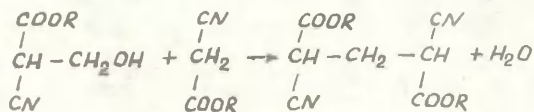
При некаталитическом взаимодействии реагентов (соотношение реагентов 1:1) кинетические результаты хорошо согласуются с уравнением скорости второго порядка*. Константы скорости, определенные по уравнению $K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$, удовлетворительно постоянные до 10%-ной глубины превращения исходных реагентов, после чего наблюдается их систематическое увеличение с глубиной преобразования. Такое явление отмечено также в работе⁵ при изучении взаимодействия C_6H_5CHO с этилцианацетатом.

Таким образом, реакция конденсации формальдегида с этилцианацетатом при неглубоких превращениях удовлетворительно описывается уравнением скорости второго порядка:



* Первых одна-две экспериментальные точки при определении K скорости второго порядка отбрасывались, так как они дают значительные отклонения в значениях констант. Это явление связано, очевидно, с неточностями определения малых изменений концентраций CH_2O

Однако, на более глубоких стадиях реакции возможны дальнейшие превращения продуктов³. Это явление способствует дрейфу рассчитанных констант скоростей реакции второго порядка:



и т.д.

Известно, что карбонил-метиленовые конденсации катализируются веществами основного характера², в частности, для получения цианакрилатов используют добавки пиперидина. Для выяснения характера влияния катализатора мы провели эксперименты при температуре 30°C и концентрации исходных реагентов равных 0.3 моль/л с различными количествами пиперидина, а также кислот HClO_4 и CH_3COOH . Результаты представлены в таблице I и на рисунке I.

Как видно из рисунка I, скорость каталитической реакции линейно зависит от концентрации катализатора и описывается уравнением $\nu = \nu_{\text{некат.}} + C_{\text{кат.}} \nu_{\text{кат.}}$, т.е., исследуемый процесс в присутствии пиперидина является тримолекулярным. Значения констант $K_{\text{некат.}}$ и $K_{\text{кат.}}$ определяются из уравнения $\nu = K_{\text{некат.}}[\text{ЭЦА}][\text{CH}_2\text{O}] + K_{\text{кат.}}C_{\text{кат.}}[\text{ЭЦА}][\text{CH}_2\text{O}]$ и равны соответственно $(1.48 \pm 0.031) \cdot 10^{-3}$ моль/л⁻¹·сек⁻¹ и 1.181 ± 0.058 л·моль⁻¹·сек⁻¹. Однако, при значительном увеличении концентрации катализатора наблюдается резкое снижение его эффективности. При $C_{\text{кат.}} > 1.00 \cdot 10^{-3}$ моль/л,

Таблица I

Влияние кислот и органических оснований на кинетику конденсации этилцианацетата с CH_2O в абсолютном этаноле.

Добавки осно- вания, моль·л ⁻¹		Добавки кис- : К·10 ⁴ , лоты, моль· : л·моль ⁻¹ .	
: К·10 ⁴ , : л·моль ⁻¹ : сек. ⁻¹		: л·моль ⁻¹ : л·моль ⁻¹ : сек. ⁻¹	
<u>Пиперидин</u>		<u>HClO_4</u>	
0.0003	18.6	0.000075	0.273
0.0006	22.9	0.000150	0.0
0.0009	26.1	0.000300	0.0
0.0012	27.3		
		<u>CH_3COOH</u>	
		0.000150	0.269
		0.000300	0.183
		0.000600	0.101

что соответствует соотношению [пиперидин] : $[\text{CH}_2\text{O}] = 1 : 300$, скорость реакции не зависит от концентрации катализатора. Подобное явление наблюдается при катализируемой пиперидином реакции конденсации этилцианацетата с бензальдегидом⁵.

Добавки кислоты подавляют реакцию конденсации (см. табл. I), причем более сильная HClO_4 значительно эффективнее, чем сравнительно слабая CH_3COOH .

Таким образом, полученные нами данные о ингибирующем влиянии кислот и каталитическом действии органических оснований на конденсацию формальдегида с этилцианацетатом в этаноле согласуются с результатами работы⁵. Механизм конденсации формальдегида с этилцианацетатом в этаноле согласуется с предложенным Патаи и сотрудниками механизмом конденсации с ароматическими альдегидами:

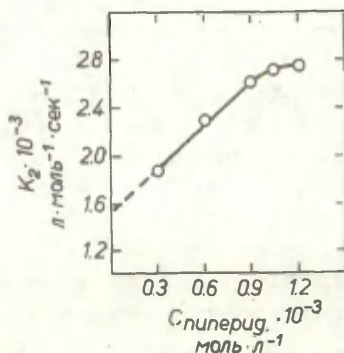
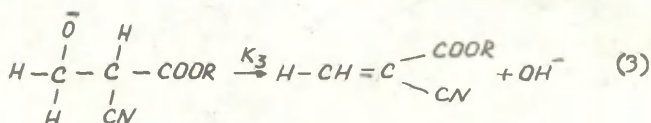
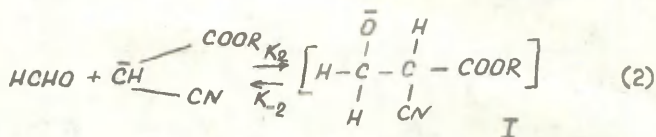
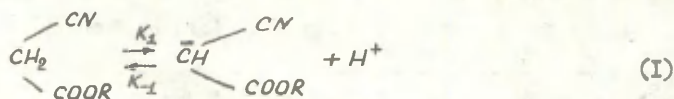


Рис. I. Зависимость константы скорости второго порядка от концентрации пиперидина в реакции взаимодействия этилцианацетата (ЭЦА) с CH_2O ($t = 30^\circ\text{C}$, $C_{\text{CH}_2\text{O}} = C_{\text{ЭЦА}} = 0.3 \text{ моль/л}$).

Стадия (I) является, очевидно, определяющей в образовании переходного комплекса I, а наличие оснований способствует протолиту циануксусного эфира, сдвигая вправо ее равновесие.

Результаты исследований кинетики процесса в присутствии различных основных катализаторов изложены в таблице 2. Реакция проводилась в абсолютном этаноле при концентрации исходных реагентов 0.3 моль/л и концентрации катализаторов $0.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Константы скорости рассчитывались по уравнению второго порядка. Как видно из данных таблицы 2

Таблица 2

Константы скорости реакции конденсации ЭЦА с CH_2O в присутствии аминных катализаторов и их РК.

Вид катализатора	РК	$k \cdot 10^6$, л.моль ⁻¹ .сек. ⁻¹ ($t = 20^\circ\text{C}$)
1. Пиперидин	2.79	51.40 ± 0.45
2. Диэтиламин	3.02	30.50 ± 0.22
3. Пиридин	8.72	19.70 ± 0.11
4. Триэтиламин	3.24	26.50 ± 0.35
5. Анилин	9.42	9.55 ± 0.37
6. Диэтиланилин	8.94	18.20 ± 0.07
7. Хинолин	9.20	19.00 ± 1.20

наиболее сильное каталитическое влияние оказывает пиперидин и диэтиламин. Остальные исследованные амины катализируют значительно меньше.

Нами была сделана попытка установления зависимости между свойствами катализаторов и их катализирующей активностью. Оказалось, что активность возрастает с увеличением основности β по Коппелю-Пальму⁶, но обычной прямой пропорциональности нет. Поэтому нами была изучена полипараметровая зависимость величины k от следующих параметров: поляр-

ность (Y), поляризуемость (P) и основность (B)⁶. Параметр электрофильности не рассматривался, так как он почти для всех аминов равен нулю. Соответствующие величины приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Характеристические параметры аминных катализаторов и соответствующие значения логарифмов констант скоростей второго порядка реакции этилцанацетата с формальдегидом в абсолютном этаноле ($t = 20^\circ\text{C}$, $C_{\text{ЭЦА}} = C_{\text{СН}_2\text{O}} = 0,3$ моль/л, $C_{\text{кат.}} = 0,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Вид катализатора	: Y	: P	: B	: $\lg K$
1. Пиперидин	0.3810	0.3571	706	4.2890
2. Диэтиламин	0.3171	0.3156	635	4.5157
3. Триэтиламин	0.2432	0.3249	650	4.5768
4. Пиридин	0.4414	0.3903	472	4.7055
5. Анлиин	0.3985	0.4308	346	5.0200
6. Диметиланилин	0.3641	0.4166	422	4.7399
7. Хинолин	0.4228	0.4512	494	4.7212

Была получена следующая трехпараметровая линейная зависимость:

$\lg K = -5.9229 + 0.871 \frac{Y-1}{2Y+1} - 0.0358 \frac{B^2-1}{B^2+1} + 0.00182B$,
 $R = 0.965$, $S = 0.0838$. Парные коэффициенты корреляции соответственно равны $r_{01} = -0.328$, $r_{02} = -0.679$,
 $r_{03} = 0.940$. Так как коэффициенты регрессии не дают возможность оценить значимость отдельных параметров, для данной оценки было проведено последовательное их исключение с определением частных коэффициентов корреляции⁷. Получены следующие значения:

$$\lg K = f(Y, B), \quad R = 0.949, \quad \lg K = f(P, B), \\ R = 0.965, \quad \lg K = f(Y, P), \quad R = 0.728.$$

Таким образом, влияние катализаторов на скорость изучаемой реакции удовлетворительно описывается двухпараметровым линей-

ным уравнением, учитывающим полярность и основность катализатора, причем основной вклад в величину ρ_K вносит основность (парный коэффициент корреляции $r_{03} = 0.940$:

$\rho_K = -5.943 + 0.858 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + 0.00183 B$, $R = 0.965$, $S = 0.0838$. Поляризуемость аминов не оказывает существенного влияния на их каталитические свойства в изучаемой реакции.

Отметим, что первой стадией реакции конденсации по⁵ является отщепление протона от активной метиленовой группы, чему должно способствовать увеличение основности катализатора. Это подтверждается полученными нами результатами. Для более детального изучения процесса влияния отдельных факторов на ход реакции конденсации желательно будет, однако, изучить влияние различных растворителей.

Литература

1. Ниси Эйджиро, "Сэттяку", II, 746 (1967).
2. Д.К.Айрис, Карбанионы в органическом синтезе, изд. "Химия", Л., 153, (1969).
3. Моридава Масадзи, Судзуки Сигэнари, Ито Хоро, Ито Кэндзи *J. Synth. Organ. Chem. Japan* 25, 4, 311, (1967).
4. Губен - Вейль, Методы органической химии, изд. "Химия", М., (1967).
5. S. Astai, J. Zabicky, "J. Chem. Soc", 2030, (1960).
6. В.А.Палы, Основы количественной теории органических реакций, изд. "Химия", Л., (1977).
7. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, Математические методы в химической технике, изд. "Химия", Л., (1971).

КОНДЕНСАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С ЭФИРАМИ ЦИАНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

II. КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ЭТИЛ- ЦИАНАЦЕТАТОМ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ЭТАНОЛ- ВОДА

Т.А.Процайло, Р.Г.Макитра, В.И.Любачивский
Львовский завод "Реактив"

Поступило 16 марта 1978 г.

Исследовано влияние смешанного растворителя этанол-вода на взаимодействие этилцианацетата с формальдегидом в присутствии пиперидина. Установлено автокаталитическое действие выделяющейся в результате реакции воды на конденсацию. Показано, что скорость реакции конденсации этилцианацетата с формальдегидом сильно зависит от содержания воды в смешанном растворителе этанол-вода. Исследована зависимость $\lg k$ от мольной доли этанола в смешанном растворителе. Установлено наличие максимума скорости и показано, что зависимость $\lg k$ от состава смешанного растворителя вплоть до содержания 60% воды хорошо описывается линейной зависимостью $\lg k = f(N_{C_2H_5OH})$. Сделано предположение о влиянии сольватирующих свойств воды на ход реакции сольватации.

При исследовании кинетики конденсации формальдегида с этилцианацетатом (ЭЦА) в среде абсолютного этанола нами было отмечено медленное увеличение значений константы скорости второго порядка во времени. Рост значений констант происходит тем быстрее, чем выше температура. Такой же дрейф констант скоростей наблюдается и в присутствии катализатора

пиперидина (табл. I). В работе^I отмечено катализирующее действие воды в реакции конденсации этилцианацетата с бензальдегидом. Следовательно, возможно, что по ходу процесса конденсации выделяющаяся при этом вода будет катализировать реакцию, вследствие чего наблюдается дрейф константы скорости реакции.

Таблица I

Рост константы скорости второго порядка во времени ($C_{CH_2O} = C_{ЭЦА} = 0,3$ моль/л, $t = 40^\circ C$, растворитель - абсолютный этанол).

№ п/п :	время, мин. :	$K \cdot 10^5, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.
1.	10	16.2
2.	15	17.2
3.	20	19.6
4.	25	19.5
5.	30	19.7
6.	35	20.0

Для подтверждения автокаталитического действия воды нами исследовано взаимодействие CH_2O с ЭЦА в смесях $C_2H_5OH - H_2O$.

Экспериментальная часть

Смеси этанол - вода готовили по объему из абсолютного этанола ($C_{C_2H_5OH} = 99.45\%$) и обдистиллата. Методика кинетических измерений и вычисление K константы скорости второго порядка приведены в предыдущем сообщении³.

Таблица 2

Константы скорости реакции конденсации ЭПА с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в различных бинарных смесях
этанол - вода.

абсолютный этанол : 95% C ₂ H ₅ OH : 90% C ₂ H ₅ OH : 85% C ₂ H ₅ OH : 75% C ₂ H ₅ OH : 70% C ₂ H ₅ OH											
τ, : к.10 ⁵		τ, : к.10 ⁵		τ, : к.10 ⁵		τ, : к.10 ⁵		τ, : к.10 ⁵		τ, : к.10 ⁵	
мин. : л.моль ⁻¹ .сек	мин. : л.моль ⁻¹ .сек	мин. : л.моль ⁻¹ .сек	мин. : л.моль ⁻¹ .сек	мин. : л.моль ⁻¹ .сек	мин. : л.моль ⁻¹ .сек	мин. : л.моль ⁻¹ .сек	мин. : л.моль ⁻¹ .сек	мин. : л.моль ⁻¹ .сек	мин. : л.моль ⁻¹ .сек	мин. : л.моль ⁻¹ .сек	мин. : л.моль ⁻¹ .сек
5	6.02	28	43.60	20	49.60	15	95.70	3	185.0	6	260.0
10	6.05	25	40.40	25	46.00	20	90.70	6	184.0	9	243.0
15	6.23	30	38.00	30	48.70	25	92.60	9	187.0	12	230.0
20	6.23	35	36.40	35	42.80	30	92.70	12	208.0	15	223.0
25	6.24	40	36.30	40	41.90	35	93.70	15	213.0	18	214.0
30	6.34	45	40.80	45	42.10	40	98.50	18	217.0	21	255.0
35	6.35	50	40.40	50	42.50			21	241.0	24	264.0
40	6.37	55	39.60	55	42.10			24	266.0		
		60	38.10	60	42.50						
		65	38.70	65	43.80						
		70	38.70	70	44.40						

Результаты и обсуждения

В таблице 2 приведены значения констант второго порядка при различных глубинах преобразования в присутствии пиперидина ($C = 0.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в смешанном растворителе этанол - вода (в 100, 95, 90, 85, 75, 70%-ном этаноле) при 25°C . Как видно, с ростом содержания воды в бинарной смеси величина K сильно увеличивается (10-20 раз), в то время как в абсолютном этаноле наблюдается отчетливое, хотя и небольшое, увеличение K во времени. В смесях этанол-вода такой четкой закономерности не проявляется, очевидно, потому, что количество выделяющейся воды как продукта реакции значительно меньше количества воды, содержащейся в смешанном растворителе.

Таблица 3

Значения констант скоростей реакции ЭЦА с формальдегидом ($t = 25^{\circ}\text{C}$) при различных молярных долях и объемных соотношениях этанола в смешанном растворителе этанол - вода ($C_{\text{ЭЦА}} = C_{\text{CH}_2\text{O}} = 0.3$ моль/л, $C_{\text{кат.}} = 0.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

В ц/п: объем этанола, : $\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, : $K \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ .				
:		: мольн. д.:		
:		: сек. ⁻¹		
I :	2	:	3 :	4
1.	100	:	0.967	0.179
2.	95	:	0.845	0.392
3.	90	:	0.721	0.443
4.	85	:	0.618	0.940
5.	80	:	0.532	1.220
6.	75	:	0.459	1.950
7.	70	:	0.396	2.440
8.	65	:	0.341	3.820
9.	60	:	0.293	4.950
10.	50	:	0.213	5.350

Продолжение таблицы 3

I :	2 :	3 :	4
II.	40	0.148	6.500
12.	30	0.095	23.500
13.	25	0.072	11.300
14.	20	0.051	4.610
15.	10	0.013	3.460

В таблице 3 приведены значения констант K для всего диапазона составов спирт - вода при тех же исходных концентрациях реагентов и пиперидина. Как видим, с увеличением содержания воды наблюдается увеличение K вплоть до 70% H_2O , после чего скорость взаимодействия снова снижается. Эти же результаты более наглядно представлены в координатах $\lg K - N_{C_2H_5OH}$ на рисунке 1.

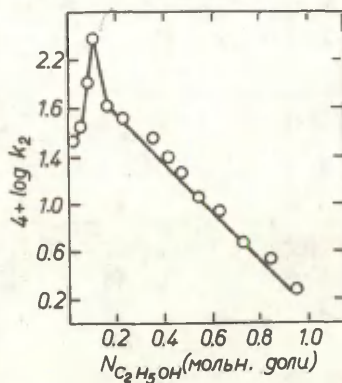


Рис.1. Зависимость $\lg K - N_{C_2H_5OH}$ в реакции конденсации ЭА с CH_2O при $t = 25^\circ C$.

Величина $\lg K$ до 60%-го содержания воды в смешанном растворителе зависит линейно от $N_{C_2H_5OH}$ и эта зависимость хорошо описывается уравнением

$$\lg K = -1.8205 - 1.9752 N_{C_2H_5OH}, \quad R = 0.992, \\ S = 0.0688.$$

Установленное нами увеличение значений $\lg K$ с возрастанием содержания воды согласуется с результатами работы [1], отмеченными наличие относительных максимумов скорости для реакции конденсации ароматических альдегидов с малонитрилом при 20-30 вес.% и для конденсации с этилцианацетатом при 15 - 20 вес.% C_2H_5OH в воде. Увеличение скорости реакции в спирте при добавке воды и скорости в воде при добавке спирта и, соответственно, появление максимума скорости при определенном составе раствора авторы этой работы объясняют с одной стороны катализирующим действием более основного этанола (основность по 2 равна соответственно $B_{C_2H_5OH} = 235$ и $B_{H_2O} = 156$), что благоприятствует отщеплению протона, а с другой - увеличение ϵ и сольватирующей способности среды при добавке воды, стабилизирующей возникающий анион $CN-\dot{C}H-COOR$. В качестве второй альтернативы авторы допускают возможность изменения порядка основностей в смешанных растворителях. К сожалению, в литературе нет данных по основностям смесей растворителей, в частности, смеси этанол-вода. Оба эти предположения, однако, не могут вполне удовлетворительно объяснить столь большое увеличение скорости от $K = 0.178 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек. в 100%-ном этаноле до $23.5 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек. в 30%-ном этаноле, т.е. увеличение K в 130 раз. Очевидно, для выяснения особенностей реакции карбонил-метиленовой конденсации желательным будет ее дальнейшее изучение.

Л и т е р а т у р а .

1. S. Patai, J. Zabicky, J. Chem. Soc., 2030-38 (1960)
2. И.А.Коппель, А.И.Пав, Реакц. способн. орг. соедин., 8, 2, 291, (1971).
3. Т.А.Процайло, Р.Г.Макитра, И.Д.Полянский, этот выпуск, стр. 79

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИСЛОТНОСТИ КАРБОКИСЛОТ С ПРИВЛЕЧЕ-
НИЕМ φ -ПОСТОЯННЫХ.
У. 9-алкилфлуорены.

А.И. Тальвик

Кафедра органической химии, Тартуский государственный
университет, г. Тарту, Эст. ССР, 202400

Поступило 1 апреля 1978 г.

Обсуждаются некоторые выводы Бордвелла и др.
относительно аномальности эффекта алкильных замести-
телей на кислотность 9-алкилфлуоренов.

Исследование кислотности 9-замещенных флуоренов¹ и
амидов² в диметилсульфоксиде привело Бордвелла с сотру-
дниками к заключению о невозможности описать влияние алкиль-
ных заместителей на основе традиционных представлений об
индукционной природе их влияния. Наиболее наглядно такое
заключение иллюстрируется существенным повышением кислот-
ности 9-алкилфлуоренов с ростом β -разветвленности замести-
телей.

Можно согласиться с выводом авторов о вероятно прост-
ранственной природе эффекта алкильных заместителей, но вы-
вод¹ об уникальности реакции диссоциации 9-алкилфлуоренов
представляется не обязательным. Указанное направление эф-
фекта β -разветвления алкильных заместителей характерно для
большинства карбокислот³. Оно присуще, например нитроалка-
нам, геминальным динитроалканам, эфирам α -нитрокарбоновых
кислот⁴ и малонитрилам⁵. При этом, эффект β -разветвле-
ния в хорошем приближении однороден и для данного типа
 α -разветвления линейно зависит от величины стерической
постоянной заместителя (см. рис. 1). Слабое влияние обрат-
ного направления установлено пока только для амидов².

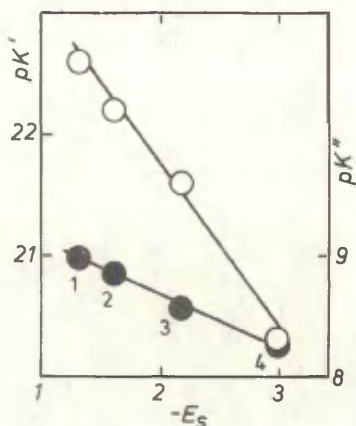


Рис. 1. Эффект β -разветвления на кислотность 9-замещенных флуоренов (pK^*o) и нитроалканов (pK^*e). I-C₂H₅, 2-C₃H₇, 3-изо-C₄H₉, 4-изо-C₅H₁₁.

Все эффекты алкильных заместителей на кислотность 9-замещенных флуоренов можно с удовлетворительной точностью описать уравнением типа $pK = f(\varphi_\alpha, E_{\alpha\alpha}, E_{\beta\beta})$, где параметры φ_α и $E_{\alpha\alpha}$ характеризуют α -разветвление, $E_{\beta\beta}$ - β -разветвление⁶.
 $pK = (22.52 \pm 0.18) - (0.39 \pm 0.07)\varphi_\alpha + (1.07 \pm 0.10)E_{\alpha\alpha} - (1.38 \pm 0.11)E_{\beta\beta}$
 $(R = 0.987, s_e = 0.17, n = 8; \text{значения } pK \text{ заимствованы из работ I, } ^7).$

Литература

1. F.G. Bordwell, G.E. Drucker, G.J. McCollum, J. Org. Chem., **41**, 2786 (1976).
2. F.G. Bordwell, H.E. Fried, Tetrahedron Lett., **13**, 1121-1124 (1977).
3. А.И. Тальвик, Реакц. способн. орг. соедин., **9**, вып. I(31), 233-269 (1972).
4. А.И. Тальвик, В.А. Палкин, Реакц. способн. орг. соедин., **II**, вып. 2(40), 285-300 (1974).

5. А.И. Тальвик, А.Э. Пихл, Х.Р.-Д. Тимотхеус, А.В. Оса, Я.Я. Вайра, В.Г. Тимотхеус, Реакц. способн. орг. соедин., 12, вып. I (43), 133-140 (1975).
6. А.И. Тальвик, Реакц. способн. орг. соедин., 14, вып.2(50), 192-210 (1977).
7. F.G. Bordwell, G.J. McCollum, J. Org. Chem., 41, 2391-2395 (1976).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ МОДЕЛИ ОРБИТАЛЬНЫХ ЭНЕРГИЙ АТОМОВ

5. Статистическая обработка данных по атомным спектральным термам с охватом электронных конфигураций до $1s^2 2s^2 2p^5 3d$ включительно

А.А. Линнтам, В.А. Пальм

Тартуский государственный университет, кафедра органической химии, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 8 апреля 1978 г

В развитие предыдущих работ этой серии^{I-4} осуществлена статистическая обработка атомных спектральных термов для электронов в состояниях от $1s$ до $3d$ экранированных различными электронными конфигурациями в рамках первого и второго электронных слоев. Обнаружено, что во всех рассмотренных случаях орбитальные энергии для изоэлектронных серий, приравненные к значениям соответствующих термов, описываются уравнением (I), характеризующимся постоянством констант σ и β (экранирования и неэкранирующего взаимодействия) при переменном заряде ядра z . Для спектральных термов также соблюдается аддитивность величин σ и β в рамках схемы попарных взаимодействий, как это было ранее установлено на примере потенциалов ионизации. Изучена зависимость аддитивных вкладов в величины σ и β от орбитального квантового числа и мультиплетности. Приведены таблицы как усредненных, так и привязанных к разным значениям спинового квантового числа инкрементов попарных взаимодействий между электронами, занимающими различные орбитали.

В работе² нами были обработаны ионизационные потенциалы атомов и ионов изоэлектронных рядов по уравнению Мозли, модифицированному за счет введения дополнительного члена βz :

$$W = - \frac{I_H}{n^2} (z - \zeta)^2 + \beta z \quad (1)$$

где

W — ионизационный потенциал, т.е. энергия электрона в основном состоянии атома или иона,

$I_H = 13,595$ — ионизационный потенциал основного состояния атома водорода,

n — главное квантовое число,

z — заряд ядра,

ζ — константа экранирования

β — постоянная, характеризующая неэкранирующее взаимодействие между электронами. Введение дополнительного члена βz приводит к значительному улучшению статистических показателей классического уравнения Мозли (3).

Были вычислены величины ζ и β для ряда невозбужденных конфигураций электронов. Была обнаружена аддитивность в величинах ζ и β . Каждое парное взаимодействие между двумя электронами вносит свои вклады в суммарные величины ζ и β . Были также вычислены численные значения некоторых вкладов $\zeta_{j(1)}$ и $\beta_{j(1)}$. Через 1 обозначен индекс экранирующего электрона, через j — индекс экранируемого электрона.

Однако обработкой только ионизационных потенциалов можно получить характеристики орбиталей лишь для самого нижнего энергетического состояния. При этом лишь в немногих случаях имеется возможность непосредственно определять аддитивные вклады попарных взаимодействий $\zeta_{j(1)}$ и $\beta_{j(1)}$. Кроме того, при обработке только ионизационных потенциалов не оказалось возможным учитывать в явном виде влияние на величины ζ и β спинового квантового числа.

В целях преодоления указанных недостатков в настоящей работе обработаны спектральные термы, представляющие собой ионизационные потенциалы возбужденных состояний атомов или ионов. При этом важна возможность варьирования экранирующей электронной конфигурации при данном состоянии экранируемого электрона.

Использование спектральных термов в виде исходных данных позволяет во многих случаях учитывать зависимость постоянных σ и β от спинового квантового числа s .

В настоящей работе рассмотрены также зависимости между величиной $(n - \sigma)$, характеризующей долю от суммарного заряда экранирующих электронов, не принимающей участия в экранировании, и значением постоянной неэкранирующего взаимодействия (n обозначает число экранирующих электронов).

Методика и результаты обработки данных.

Статистическая обработка спектральных термов осуществлялась в координатах уравнения (1), а также по уравнениям (2) и (3):

$$W = - \frac{I}{n^2} (z - \sigma)^2 + \beta z + \gamma z^2 \quad (2)$$

$$W = - \frac{I}{n^2} (z - \sigma)^2 \quad (3)$$

В работе^I по уравнению (2) нами были обработаны ионизационные потенциалы. Оказалось, что введение второго дополнительного члена γz^2 в правую часть модифицированного уравнения Мозли (1) значительно уменьшает стандартное отклонение.

В некоторых случаях, когда величина β в уравнении (1) оказалась в пределах погрешностей неотличимой от нуля, использовался также оригинальный вариант уравнения Мозли (3).

Численные значения спектральных термов взяты из атласа⁵. Регрессионный анализ в координатах уравнений (1)–(3) производился с использованием программы, составленной нами для ЭВМ "Наири-2".

К сожалению, неизбежной слабой стороной обработки спектральных термов является узость промежутка значений w и z для каждой изовалентной серии: обычно приходилось ограничиваться 4-6 точками, соответствующими разным значениям z . Вследствие этого, определение величин β и β сопряжено с относительно высокими погрешностями. В некоторых случаях, особенно для трехпараметровой корреляций по уравнению (2), последние проявляются в том, что β превышает число экранирующих электронов N , а β имеет отрицательное значение.

Таблица I

Варианты обработки спектральных термов

№ п/п	уравнение	коррелируемые величины		формулы вычисления	
		функция	аргумент	β	β
однопарамет-					
ровое,					
1	$w = -\frac{I_H}{n^2} (z - \beta)^2$	-	-	$\beta = z - n \sqrt{-\frac{w}{I_H}}$	-
двухпарамет-					
ровые,					
1	$w = a + bz$	w	z	$\beta = n \sqrt{-\frac{a}{I_H}} \quad \beta = b - \frac{2I_H \beta}{n^2}$	
2	$w/z = a/z + b$	w/z	$1/z$		
3	$w/z^2 = a/z^2 + b/z$	w/z^2	$1/z^2; 1/z$		
трехпараметровые,					
1	$w = a' + b'z + cz^2$	w	$z; z^2$	$\beta = n \sqrt{-\frac{a'}{I_H}} \quad \beta = b' - \frac{2I_H \beta}{n^2}$	
2	$w/z = a'/z + b' + cz$	w/z	$1/z; z$		
3	$w/z^2 = a'/z^2 + b'/z + c$	w/z^2	$1/z^2; 1/z$		

Обработка данных была осуществлена при разных преобразованиях координат уравнений (1)–(3), указанных в таблице I. Это было сделано с целью отыскания варианта с наилучшими статистическими показателями и наименьшими погрешностями определяемых констант.

В качестве количественной меры для оценки соблюдения испытываемых уравнений использовалась величина s/Δ , где s – стандартное отклонение корреляции и Δ – диапазон изменения коррелируемой величины.

В работе² ионизационные потенциалы были обработаны так, что регрессионная прямая вынужденно проходила через точку для электронейтрального атома. При обработке спектральных термов этот способ не способствовал улучшению статистических показателей. Поэтому соответствующие результаты ниже не приводятся.

Результаты обработки спектральных термов атомов и ионов второго периода по вариантам, при которых величины s/Δ имели наименьшие значения, приведены в таблицах 2 и 3. При этом экранируемая орбиталь варьировалась в пределах от $1s$ до $3d$ включительно, а иногда охвачены также орбитали $4s$, $4p$ и $4d$. Экранирующая конфигурация варьировалась в пределах от $1s^2$ до $1s^2 2s^2 2p^5$ включительно. В таблицах 2 и 3 данные приведены в порядке возрастания главного и орбитального квантовых чисел экранируемой орбитали, а также в порядке возрастания числа электронов в экранирующей конфигурации. Результаты приведены для всех изоэлектронных серий, для которых имеется нужная выборка данных.

Значения σ , β и γ приводятся в таблицах 2 и 3 с соответствующими стандартными погрешностями s_σ , s_β и s_γ . Там же указаны значения отношения s/Δ .

Необходимо отметить завышенную неопределенность констант уравнения (2), поскольку шкалы z и z^2 сильно закоррелированы (при средних значениях используемых z коэффициент парной корреляции достигает 0,996 – 0,998). По данным из таблиц 2 и 3 вычислялись величины аддитивных вкладов констант парных межэлектронных взаимодействий $\sigma_{j(1)}$, $\beta_{j(1)}$ и $\gamma_{j(1)}$.

Вычисления производились исходя из всех величин σ , β и γ . При этом погрешности аддитивных вкладов получали суммированием погрешностей используемых величин σ_6 , σ_β и σ_γ .

Независимые оценки аддитивных вкладов, соответствующие взаимодействию электронов на одних и тех же орбиталях, усреднялись и вычислялись соответствующие среднеквадратичные отклонения σ . При этом пренебрегали различиями в квантовых числах L , S , J . Кроме того, вычислялись среднеквадратичные значения k погрешностей усредняемых аддитивных вкладов. Отношение σ/k может служить показателем степени соблюдения аддитивности. Чем оно меньше, тем лучше последняя соблюдается.

Оказалось, что во многих случаях отношение σ/k значительно превышает единицу. Из этого следует, что усреднение всех оценок аддитивных вкладов не всегда оправдано, и необходимо учесть также влияние квантовых чисел L , S и J той конфигурации, на основе которых вычислялись оценки аддитивных вкладов.

Влияние квантовых чисел L и J незначительно, как это видно, например, из таблицы 2 (конфигурации 27 и 28, а также 41 и 42). Практически существенным оказалось различие аддитивных вкладов только в зависимости от спинового квантового числа S .

Значения аддитивных вкладов $\sigma_{j(i)}$ и $\beta_{j(i)}$, привязанные к двум возможным значениям S' (суммарного спинового квантового числа экранирующего и экранируемого электрона), приведены в таблице 4. В качестве примера четкого влияния S' укажем на величину $\sigma_{2p(2s)}$, равную $0,627 \pm 0,018$ для $S' = 0$ и $0,396 \pm 0,019$ для $S' = 2p(2s)$ (двухпараметровое уравнение). Соответствующие значения $\beta_{2p(2s)}$ равны $0,62 \pm 0,15$ и $0,53 \pm 0,15$.

В общем получены два ряда независимых оценок аддитивных вкладов — одна для параллельной и другая для антипараллельной ориентации спинов. Усреднение аддитивных вкладов осуществлено только в пределах каждого из этих двух рядов.

Из таблицы 4 видно, что такая аддитивность соблюдается хорошо — величины σ/k чаще всего меньше единицы.

Величины аддитивных вкладов, не привязанные к определен-

ным значениям суммарного спина (s'), приведены в таблице 5. При этом вклады, в случае которых в качестве экранирующей орбитали выступает $1s$, равны средним арифметическим от величин для $s' = 0$ и для $s' = 1$.

Обсуждение полученных результатов

Результаты указанной обработки величин спектральных термов позволяют заметить нижеследующие закономерности.

Чем больше значение σ , тем меньше величина β . Наблюдается явная параллельность между разностями $N - \sigma$ (где N — число экранирующих электронов) и соответствующими значениями β , помноженными на квадрат главного квантового числа n .

Сопоставление разностей $N - \sigma$ с произведением $n^2\beta$, а не с β , вызвано необходимостью приведения обеих величин к единому масштабу. То есть, для термов наблюдается та же закономерность, которая была нами замечена в случае ионизационных потенциалов² (см. рис. 1-4).

В пределах погрешностей вклад $\sigma_{j(1)}$ равен нулю во всех случаях, когда как экранируемая, так и экранирующая орбитали принадлежат к второму электронному слою.

Это согласуется с результатами работы², где показано, что по данным обработки ионизационных потенциалов, величина γ сохраняет постоянное значение в пределах второго слоя — влияет только взаимодействие электронов второго слоя с $1s$ -электронами.

Вклад $\sigma_{j(1)}$ тем больше, чем больше разность энергий орбиталей j и 1 . Для величины $\beta_{j(1)}$ верно обратное. Например,

$$\begin{aligned} \sigma_{2s(1s)} &= 0,690 < \sigma_{3s(1s)} = 0,841, \\ \beta_{2s(1s)} &= 0,59 > \beta_{3s(1s)} = 0,10 \end{aligned}$$

Вклад $\sigma_{j(1)}$ тем больше, чем больше разность орбитальных квантовых чисел l орбиталей j и 1 . Например,

$$\begin{aligned} \sigma_{2p(1s)} &= 0,938 (\Delta l=1) > \sigma_{2s(1s)} = 0,690 (\Delta l=0) \\ \sigma_{2p(1s)} &= 0,938 (\Delta l=1) > \sigma_{3s(1s)} = 0,841 (\Delta l=0) \end{aligned}$$

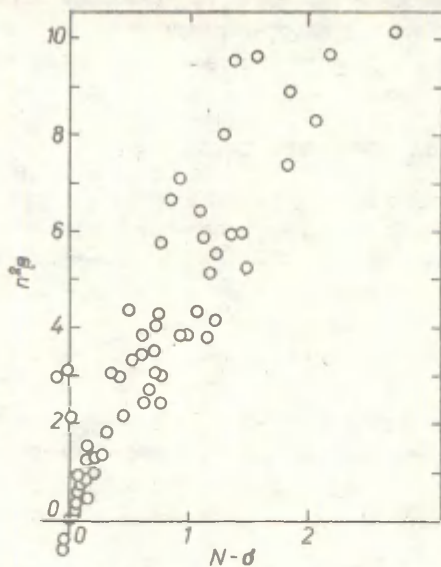


Рис. I

Зависимость в координатах уравнения (4), исходя из результатов обработки данных по двухпараметровому уравнению (I).

Для величин β верно обратное:

$$\beta_{2p(1s)} = 0,16 < \beta_{2s(1s)} = 0,59$$

однако

$$\beta_{2p(1s)} = 0,16 > \beta_{3s(1s)} = 0,10$$

Во всех случаях (кроме $\tilde{G}_{3p(2s)}$) вклады $\tilde{G}_{j(1)} (S'=0)$ больше чем соответствующие вклады для $S' = 1$. Например,

$$\tilde{G}_{2p(2s)} (S'=0) = 0,659 \pm 0,009,$$

в то время как

$$\tilde{G}_{2p(2s)} (S'=1) = 0,435 \pm 0,009.$$

Последнее обстоятельство можно попытаться понять исходя из следующих рассуждений.

Если спины взаимодействующих электронов параллельны

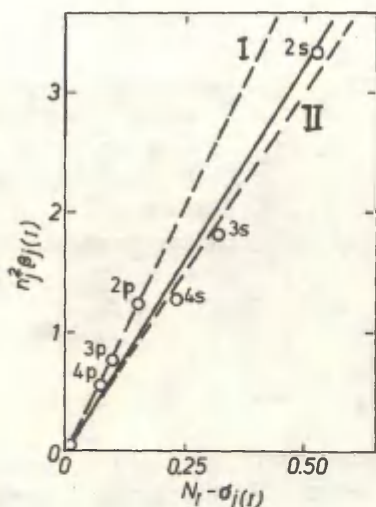


Рис. 2.

Зависимость координат уравнения (6) (обработка данных по уравнению (I)). Непрерывная линия соответствует общей зависимости, пунктиром изображены зависимости, соответствующие разным значениям орбитального квантового числа экранируемой орбитали. Экранирующая конфигурация - $1s^2$,
I - p - орбитали
II - s - орбитали.

между собой, то перекрывание электронных облаков сильно ограничено и они оказываются более разобщенными в пространстве, имея тенденцию концентрироваться по разные стороны от ядра. Поэтому эффект экранирования одного электрона другим понижен. В результате величина $\sigma_{j(1)}$ меньше, чем в случае антипараллельности спинов электронов, расположенных на тех же орбиталях.

Соответствующие величины β имеют обратную последовательность: в случае параллельных спинов взаимодействующих электронов величины β больше, чем в случае антипараллельных спинов. В то же время видно, что квантовое число S' влияет на величину $\beta_{j(1)}$ гораздо меньше, чем на величину $\sigma_{j(1)}$.

Вернемся теперь к рассмотрению зависимости между $n_j^2 \beta_j$ и $(N - \sigma_j)$ (рис. I):

$$n_j^2 \beta_j = \text{const} \cdot (N - \sigma_j) \quad (4)$$

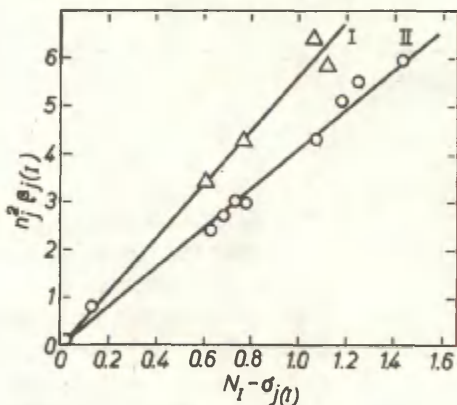


Рис. 3.

Зависимость в координатах уравнения (5) (обработка данных по уравнению (I)).

Экранирующие конфигурации :

$$\begin{aligned} \text{I} &- 1s^2 2s^2 \\ \text{II} &- 1s^2 2s^2 2p \end{aligned}$$

Как видно из рисунка I, для всей совокупности данных соблюдается лишь грубая параллельность.

Если экранирующая электронная конфигурация I остается неизменной, можно говорить о соблюдении пропорциональности в координатах уравнения (4) (см. рис. 2 и 3):

$$n_j^2 / \beta_j(I) = c_I (N_I - \sigma_j(I)) \quad (5)$$

Дополнительный учет влияния орбитального квантового числа 1 экранируемой орбитали приводит в некоторых случаях к лучшему соблюдению пропорциональности (см. рис. 2):

$$n_j^2 / \beta_j(I) = c_{I,1} (N_I - \sigma_j(I)) \quad (6)$$

Однако, такие зависимости не могут быть обнаружены для всех экранирующих конфигураций, возможно, из-за малочисленности и неточности данных.

Аналогичная связь имеет место между величинами $1 - \sigma_{j(1)}$ и $n_j^2 / \beta_{j(1)}$ для аддитивных вкладов $\sigma_{j(1)}$ и $\beta_{j(1)}$ (рис. 4). Из этого рисунка следует соблюдение указанной зависимости при условии постоянства как главного квантового числа экранирующей орбитали n_1 , так и суммарного спинового квантового числа S. Прямые проведены вынужденно через начало координат.

Их общее уравнение:

$$n_j^2 / \beta_{j(1)} = c_{n_1, S} (1 - \sigma_{j(1)}) \quad (7)$$

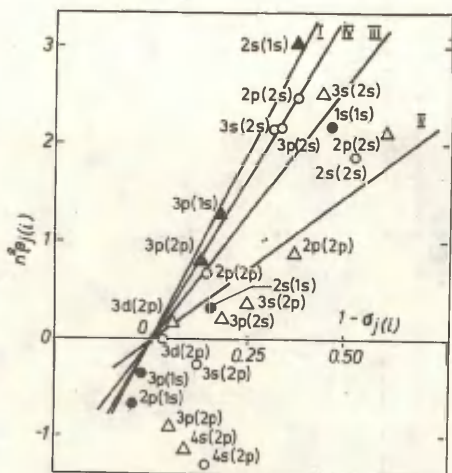


Рис. 4.

Зависимость в координатах уравнения (7) (обработка данных по уравнению (I)).

I ($\blacktriangle$) - $n_1 = 1$, $S' = 1$

II ($\triangle$) - $n_1 = 2$, $S' = 1$

III ($\bullet$) - $n_1 = 1$, $S' = 0$

IV ($\circ$) - $n_1 = 2$, $S' = 0$

Аддитивность величин σ и β , а также зависимость (7) следует рассматривать как дополнительную информацию, которую можно комбинировать с зависимостями орбитальных энергий (спектральных термов) от заряда ядра.

Это может открыть путь к дальнейшему сокращению числа эмпирических параметров в уравнениях, описывающих спектральные термы.

В работе³ одним из нас была сделана попытка оценить вклады $\sigma_{2p(1s)}$ и $\sigma_{2p(2s)}$ по отдельности, основываясь на предполагаемой зависимости между орбитальными энергиями и эффективными атомными зарядами. Для параметризации использо-

Таблица 2

Результаты обработки данных в координатах двухпараметрового уравнения (I) и однопараметрового уравнения (3).

№ п/п	Экран- оруд- та	Экран- иру- кон- гурс- ция	Символ терма	J	L	2S+1	Номер вариан- та об- работ- ки	Число то- чек	Двухпараметровое уравнение (I)		Однопарамет- ровое урав- нение (3)
									$\sigma \pm \delta$	$\beta \pm \delta$	$\delta \pm \sigma$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	1s	1s	1	S	0	3	7	0,5405+ ±0,0025	2,19± ±0,08	0,0016	0,637± ±0,010
1	2s	1s	3	S	0	3	4	0,641± ±0,008	0,76± ±0,07	0,0042	-
						1	4	0,630± ±0,007	0,82± ±0,05	0,0021	0,784± ±0,022
2	2p	1s	1	P ⁰	1	3	5	1,048± ±0,005	-0,15± ±0,05	0,0053	1,020± ±0,009
3	2p	1s	3	P ⁰	0	3	5	0,841± ±0,011	0,48± ±0,10	0,0083	0,935± ±0,020
4	3p	1s	1	P	1	3	5	1,029± ±0,007	-0,04± ±0,03	0,071	-
5	2s	1s ²	2	S	0,5	3	7	1,476+ ±0,005	0,835± ±0,042	0,0027	1,661± ±0,046

Продолжение таблиц 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
6	2p		1s ²	2	p	0,5	3	4	1,852±0,006	0,31±0,07	0,0049	1,931±0,028
7	3s		1s ²	2	s	0,5	3	4	1,681±0,003	0,203±0,014	0,0022	1,789±0,032
8	3p		1s ²	2	p	0,5	3	4	1,903±0,003	0,085±0,015	0,0026	1,953±0,018
9	3d		1s ²	3	d	1,5	3	4	1,993±0,001	0,007±0,004	0,0007	1,997±0,002
10	4s		1s ²	2	s	0,5	3	4	1,768±0,002	0,080±0,006	0,0016	1,845±0,025
11	4p		1s ²	3	p	1,5	3	4	1,928±0,002	0,035±0,004	0,0013	1,965±0,013
12	2s		1s ²	1	s	0	3	4	1,951±0,007	1,31±0,06	0,0024	2,221±0,017
13	2p		1s ²	1	p ⁰	1	3	4	2,498±0,008	1,03±0,07	0,0031	-
14	2p		1s ²	3	p ⁰	1,2,3	3	4	2,492±0,010	1,11±0,09	0,0024	2,748±0,023
15	3s		1s ²	3	p ⁰	1,2,3	2	4	2,266±0,008	1,00±0,08	0,0031	-
				3	p ⁰	1,2,3	2	4	2,264±0,010	1,01±0,09	0,017	2,485±0,017
				1	s	0	3	4	2,381±0,006	0,425±0,025	0,0023	-
							1	4	2,378±0,008	0,431±0,032	0,0020	-
16	3s		1s ²	3	s	1	3	4	2,254±0,012	0,474±0,048	0,0044	-
							1	4	2,250±0,016	0,483±0,061	0,0038	2,488±0,018
17	3p		1s ²	1	p ⁰	1	3	4	2,571±0,006	0,331±0,023	0,0023	-
							1	4	2,568±0,008	0,336±0,030	0,0019	2,744±0,016
18	2p		1s ²	2	p ⁰	0,5	3	5	2,875±0,011	1,47±0,11	0,0053	3,240±0,049
19	3s		1s ²	2	s	0,5	3	5	2,934±0,008	0,713±0,036	0,0041	-
							1	5	2,926±0,011	0,726±0,044	0,0030	3,338±0,057

H
9

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
20	3p	1s ² 2s ²	2	p ⁰	0,5	3	5	3,390±0,016	0,38±0,07	0,0092	-
21	3d	1s ² 2s ²	2	D	1,5	3	5	3,374±0,017	0,41±0,07	0,0050	3,625±0,041
22	4s	1s ² 2s ²	2	S	0,5	1	55	-	-	-	-
23	2p	1s ² 2s ² 2p	3	D	1-3	3	4	3,229±0,028	0,27±0,07	0,0129	4,673±0,722
24	2p	1s ² 2s ² 2p	1	S	0	3	4	3,216±0,026	0,29±0,06	0,0066	-
25	3s	1s ² 2s ² 2p	3	P	0-2	3	4	3,563±0,014	1,49±0,14	0,0066	3,535±0,045
26	3s	1s ² 2s ² 2p	1	p ⁰	1	3	4	3,554±0,014	1,52±0,14	0,0035	-
27	3p	1s ² 2s ² 2p	3	P	0-2	3	4	3,775±0,017	1,38±0,17	0,0087	4,036±0,092
28	3p	1s ² 2s ² 2p	3	S	1	3	4	3,763±0,017	1,42±0,18	0,0043	-
29	3d	1s ² 2s ² 2p	3	p ⁰	1-3	3	4	3,821±0,034	0,57±0,16	0,0179	4,245±0,105
								3,795±0,034	0,60±0,15	0,0086	-
								3,924±0,049	0,48±0,23	0,0028	-
								3,932±0,052	0,47±0,24	0,0133	4,306±0,093
								4,367±0,025	0,27±0,12	0,0166	-
								4,350±0,027	0,29±0,13	0,0068	4,621±0,074
								4,317±0,023	0,30±0,11	0,0152	-
								4,301±0,024	0,32±0,11	0,0062	4,592±0,079
								4,869±0,017	0,09±0,09	0,0014	-
								4,857±0,019	0,10±0,09	0,0049	4,968±0,037

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
30	3d	$1s^2 2s^2 2p$	1	p ⁰	1	3	4	4,978±0,009	0,014±0,045	0,0077	-
31*	4s	$1s^2 2s^2 2p$	1	p ⁰	1	3	4	4,972±0,009	0,019±0,044	0,0023	4,994±0,007
32	4s	$1s^2 2s^2 2p$	3	p ⁰	1	3	4	4,268±0,187	0,19±0,51	0,118	-
33	2p	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	s ⁰	1,5	3	6	4,173±0,178	0,26±0,47	0,0454	4,568±0,099
34	3s	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	p	1,5	3	6	4,218±0,014	0,186±0,039	0,0090	-
35	3d	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	D	1,5	3	6	4,216±0,015	0,187±0,040	0,0039	4,508±0,079
36	3d	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	1,5	3	6	4,166±0,019	1,84±0,19	0,0107	-
37	3d	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	1,5	3	6	4,143±0,022	1,92±0,21	0,0063	4,712±0,118
38	4s	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	1,5	3	6	4,648±0,043	0,66±0,20	0,028	-
39	4s	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	P	2,5	3	6	4,598±0,052	0,73±0,23	0,0153	5,145±0,138
40	3d	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	0,5	3	6	5,936±0,024	0,04±0,13	0,024	-
41	3d	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	0,5	3	6	5,908±0,030	0,07±0,15	0,0092	5,977±0,023
42	3d	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	4,5	3	6	5,741±0,053	0,15±0,27	0,049	-
43	4s	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	1,5	3	6	5,676±0,056	0,22±0,27	0,0171	5,896±0,069
44	4s	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	1,5	3	6	5,802±0,045	0,11±0,23	0,043	-
45	4s	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	1,5	3	6	5,747±0,053	0,17±0,25	0,0163	5,917±0,053
46	4s	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	1,5	3	6	5,063±0,053	0,24±0,14	0,039	-
47	4s	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	P	2,5	3	6	5,000±0,060	0,28±0,15	0,0180	5,417±0,115
48	4s	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	P	2,5	3	6	5,025±0,046	0,24±0,12	0,033	-
49	4s	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	P	2,5	3	6	4,986±0,058	0,27±0,15	0,0175	5,382±0,114

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
40	4p	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	D ⁰	2,5	3	4	5,287±0,365	0,22±1,03	0,222	-
41	4d	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	1,5	3	4	5,092±0,361	0,34±0,98	0,0608	5,701±0,179
42	4d	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	D	1,5	3	5	5,809±0,070	0,06±0,21	0,047	5,961±0,017
43	2p	$1s^2 2s^2 2p^3$	3	P	2	1	5	5,968±0,054	0,014±0,158	0,0309	-
44	3s	$1s^2 2s^2 2p^3$	3	S ⁰	1	3	6	5,918±0,073	0,04±0,20	0,0200	5,991±0,031
45	3d	$1s^2 2s^2 2p^3$	3	D ⁰	1-3	1	6	4,981±0,016	2,19±0,16	0,0695	5,689±0,165
46	2p	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P ⁰	1,5	3	6	4,966±0,016	2,24±0,16	0,0042	5,689±0,165
47	3s	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	5,414±0,029	0,77±0,14	0,018	-
48	3s	$1s^2 2s^2 2p^4$	4	P	1,5	3	6	5,388±0,028	0,80±0,13	0,0076	6,031±0,172
49	3p	$1s^2 2s^2 2p^4$	4	S ⁰	1,5	1	6	6,854±0,021	0,07±0,11	0,019	-
50	3p	$1s^2 2s^2 2p^4$	4	P ⁰	2,5	3	4	6,845±0,021	0,07±0,11	0,0052	6,929±0,041
51	3p	$1s^2 2s^2 2p^4$	4	D ⁰	3,5	1	4	5,636±0,015	2,36±0,16	0,0074	-
								5,621±0,015	2,46±0,15	0,0037	6,417±0,171
								6,199±0,031	0,88±0,15	0,018	-
								6,169±0,031	0,88±0,14	0,0077	6,913±0,198
								6,092±0,026	0,91±0,13	0,015	-
								6,057±0,026	0,95±0,12	0,0064	6,851±0,205
								7,003±0,036	0,37±0,18	0,021	-
								6,988±0,039	0,39±0,19	0,0072	7,445±0,133
								6,784±0,039	0,49±0,20	0,021	-
								6,767±0,041	0,51±0,21	0,0039	7,335±0,156
								6,878±0,038	0,44±0,19	0,021	-
								6,861±0,041	0,45±0,20	0,0076	7,381±0,147

52	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	7,899±0,017	0,049±0,088	0,016	-
53	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	4	P	2,5	3	6	7,883±0,019	0,064±0,094	0,0048	7,965±0,031
54	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	D	2,5	3	6	7,824±0,017	0,079±0,091	0,016	-
55	2p	$1s^2 2s^2 2p^5$	1	B	0	3	5	7,809±0,017	0,093±0,085	0,0043	7,929±0,048
56	3s	$1s^2 2s^2 2p^5$	1,5	2	3	4	6	7,882±0,010	0,042±0,053	0,0008	-
57	3p	$1s^2 2s^2 2p^5$	1,5	2	3	4	6	7,878±0,011	0,046±0,056	0,0007	7,939±0,027
58	3p	$1s^2 2s^2 2p^5$	2,5	3	3	4	6	6,294±0,021	2,53±0,22	0,0009	-
							5	6,281±0,021	2,57±0,22	0,0008	7,190±0,172
							4	6,950±0,052	0,92±0,26	0,0017	
							4	6,927±0,053	0,95±0,26	0,0015	7,868±0,210
							4	7,841±0,053	0,42±0,28	0,0019	
							4	7,817±0,055	0,44±0,28	0,0017	8,368±0,157
							4	7,770±0,056	0,46±0,29	0,0020	-
							4	7,757±0,057	0,47±0,29	0,0019	-
							4	7,745±0,057	0,49±0,30	0,017	8,336±0,165

H₂

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
59	3d	1s ² 2s ² 2p ⁵		3,5 °	4	3	4	8,845±0,036	0,05±0,20	0,0014	-
					1	4	4	8,828±0,038	0,07±0,20	0,0013	8,944±0,039

I В качестве результирующего побочного квантового числа приводятся соответствующий буквенный символ:

$$L = 0 \quad \text{---} \quad S$$

$$L = 1 \quad \text{---} \quad P$$

$$L = 2 \quad \text{---} \quad D$$

и т.д.

2 Значения термов, соответствующих разным значениям не отличаются друг от друга =

3 Порядковый номер вводят для идентификации одного ряда

4 Специальный символ терма [1,5]⁰₂

5 [1,5]₂⁶ [2,5]₃⁷ [3,5]₄⁸

Таблица 3

Результаты обработки данных в координатах трехпараметрового уравнения (2)

№ п/п	Экрани- руемая ориен- таль	Экран- нируе- мая конди- тура- линия	Символ спектрального типа			J	Число вариан- та оо- работ- ки	6 ± Δ ₆	β ± Δ _β	γ ± Δ _γ	Δ A
			2S+1	L	S						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	1s	1s	1	S	0	3	7	0,5519± ±0,0016	1,99± ±0,06	0,0136± ±0,0018	0,00037
1	2s	1s	3	S	0	3	4	0,666± ±0,013	0,66± ±0	0,0093± ±0,0047	0,0027
						1	4	0,632± ±0,025	0,80± ±0,23	0,0004± ±0,0053	0,0030
2	2p	1s	1	P ⁰	1	3	5	1,022± ±0,003	-0,09± ±0,03	-0,0150± ±0,0016	0,0010
3	2p	1s	3	P ⁰	0	3	5	0,887± ±0,012	0,34± ±0,13	0,022± ±0,006	0,0035
4	3p	1s	1	P	1	3	5	0,998± ±0,013	-0,01± ±0,06	-0,0076± ±0,0029	0,0042
5	2s	1s ²	2	S	0,5	3	7	1,518± ±0,005	0,752± ±0,053	0,0204± ±0,0022	0,0004

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
6	2p	1s ²	2	p	0,5	3	4	1,913±0,010	0,27±0,13	0,037±0,006	0,0011
7	3s	1s ²	2	s	0,5	3	4	1,710±0,008	0,185±0,045	0,0072±0,0020	0,0008
8	3p	1s ²	2	p	0,5	3	4	1,935±0,008	0,077±0,046	0,0085±0,0021	0,0009
9	3d	1s ²	3	d	1,5	3	4	1,991±0,008	0,007±0,047	0,0007±0,0022	0,0010
10	4s	1s ²	2	s	0,5	3	4	1,785±0,013	0,075±0,042	0,0024±0,0019	0,0014
11	4p	1s ²	3	p	1,5	3	4	1,934±0,015	0,034±0,050	0,0008±0,0023	0,0018
12	2s	1s ² 2s	1	s	0	3	4	2,023±0,028	1,09±0,29	0,019±0,007	0,0011
13	2p	1s ² 2s	1	p ⁰	1	3	4	2,581±0,028	0,92±0,33	0,0280±0,0093	0,0013
							1	2,598±0,040	0,89±0,46	0,033±0,013	0,0012
14	2p	1s ² 2s	3	p ⁰	1,2,3 ²	3	4	2,340±0,074	0,82±0,83	0,022±0,022	0,0033
			3	p ⁰	1,2,3	2	4	2,357±0,063	0,78±0,70	0,028±0,019	0,014
15	3s	1s ² 2s	1	s	0	3	4	2,415±0,059	0,39±0,30	0,0048±0,0082	0,0027
						1	4	2,445±0,070	0,36±0,35	0,0089±0,0093	0,0022
16	3s	1s ² 2s	3	s	1	3	4	2,307±0,127	0,42±0,63	0,0069±0,0169	0,0056
						1	4	2,360±0,135	0,36±0,67	0,0139±0,0173	0,0043
17 ³	3p	1s ² 2s	1	p ⁰	1	3	4	2,603±0,070	0,30±0,37	0,0048±0,0105	0,0034
						1	4	2,631±0,058	0,28±0,30	0,0089±0,0083	0,0018
18	2p	1s ² 2s	2	p ⁰	0,5	3	5	3,007±0,008	1,29±0,10	0,0463±0,0028	0,0006
19	3s	1s ² 2s	2	s	0,5	3	5	3,004±0,051	0,67±0,28	0,0112±0,0030	0,0037
						1	5	3,021±0,060	0,66±0,32	0,0138±0,0087	0,0027

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
20	3p	$1s^2 2s^2$	2	p ⁰	0,5	3	5	3,576±0,025	0,34±0,14	0,00345±0,0046	0,0022
21	3d	$1s^2 2s^2$	2	D	1,5	3	5	3,552±0,017	0,35±0,19	0,0303±0,0056	0,0016
22	4s	$1s^2 2s^2$	2	S	0,5	1	5	-	-	-	-
23	2p	$1s^2 2s^2 2p$	3	D	1-3	3	4	3,455±0,213	0,25±0,71	0,0247±0,0238	0,0124
24	2p	$1s^2 2s^2 2p$	1	S	0	3	4	3,386±0,236	0,26±0,77	0,0173±0,024	0,0076
25	3s	$1s^2 2s^2 2p$	3	p ⁰	0-2	3	4	3,709±0,022	1,51±0,30	0,069±0,010	0,0013
26	3s	$1s^2 2s^2 2p$	1	p ⁰	1	3	4	3,713±0,032	1,51±0,44	0,072±0,015	0,0010
27	3p	$1s^2 2s^2 2p$	3	p	0-2	3	4	3,955±0,035	1,49±0,51	0,091±0,018	0,0023
28	3p	$1s^2 2s^2 2p$	3	S	1	3	4	3,955±0,033	1,49±0,47	0,091±0,016	0,0011
29	3d	$1s^2 2s^2 2p$	3	p ⁰	1-3	3	4	4,181±0,083	0,71±0,54	0,084±0,020	0,0057
						1	4	4,163±0,089	0,70±0,57	0,080±0,020	0,0030
						3	4	3,709±0,592	0,43±3,64	-0,05±0,13	0,0371
						1	4	3,931±0,606	0,47±3,78	-0,00±0,13	0,0188
						3	4	4,640±0,033	0,49±0,23	0,072±0,009	0,0028
						1	4	4,642±0,053	0,49±0,36	0,072±0,014	0,0018
						3	4	4,569±0,044	0,49±0,30	0,065±0,011	0,0036
						1	4	4,566±0,070	0,49±0,47	0,065±0,017	0,0023
						3	4	5,052±0,015	0,30±0,11	0,0528±0,0042	0,0015
						1	4	5,067±0,029	0,32±0,21	0,057±0,008	0,0010

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
30	3d	$1s^2 2s^2 2p$	1	P ⁰	1	3	4	5,063±0,024	0,12±0,18	0,025±0,007	0,0026
31*	4s	$1s^2 2s^2 2p$	1	P ⁰	1	3	4	5,071±0,043	0,13±0,31	0,027±0,012	0,0014
							4	5,759±1,005	1,22±4,46	0,245±0,183	0,101
32	4s	$1s^2 2s^2 2p$	3	P ⁰	1	3	4	5,395±1,164	0,89±4,87	0,181±0,193	0,047
							4	4,267±0,159	0,20±0,59	0,0066±0,0220	0,0120
33	2p	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	S ⁰	1,5	3	6	4,221±0,174	0,19±0,63	0,000±0,023	0,0055
							6	4,390±0,054	1,81±0,73	0,082±0,020	0,0049
34	3s	$1s^2 2p^2 2p^2$	2	P	1,5	3	6	4,361±0,080	1,82±1,06	0,0731±0,027	0,0039
							6	5,104±0,153	0,82±1,00	0,085±0,029	0,017
35	3d	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	D	1,5	3	6	5,097±0,190	0,82±1,20	0,084±0,033	0,0099
							6	6,207±0,092	0,36±0,67	0,063±0,022	0,015
36	3d	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	0,5	3	6	6,191±0,126	0,34±0,89	0,060±0,027	0,0065
							6	6,372±0,105	0,88±0,77	0,146±0,025	0,016
37	3d	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	2,5	3	6	6,274±0,147	0,77±1,04	0,124±0,031	0,0079
							6	6,328±0,109	0,72±0,80	0,122±0,026	0,017
38	4s	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	1,5	3	6	6,306±0,152	0,70±1,08	0,117±0,033	0,0082
							6	5,664±0,137	0,47±0,53	0,069±0,016	0,017
39	4s	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	P	2,5	3	6	5,589±0,208	0,44±0,78	0,061±0,022	0,0111
							6	5,426±0,227	0,37±0,86	0,045±0,026	0,028
							6	5,319±0,345	0,34±1,26	0,034±0,035	0,0177

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
40	4p	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	D°	2,5	3	4	8,741±1,310	4,43±6,97	0,61±0,29	0,137
41	4d	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	P	1,5	3	4	8,226±1,458	3,51±7,34	0,50±0,29	0,0567
42	4d	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	D	1,5	3	5	6,436±0,033	0,53±0,14	0,0889±0,0047	0,0035
43	2p	$1s^2 2s^2 2p^3$	3	P	2	3	5	6,453±0,108	0,55±0,45	0,091±0,015	0,0036
44	3s	$1s^2 2s^2 2p^3$	3	S°	1	3	5	6,477±0,288	0,42±1,23	0,074±0,043	0,039
45	3d	$1s^2 2s^2 2p^3$	3	D°	1-3	3	6	6,676±0,300	0,60±1,28	0,103±0,043	0,0125
46	2p	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	5,159±0,072	2,23±0,99	0,062±0,025	0,0055
47	3s	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	5,150±0,222	2,19±3,02	0,058±0,072	0,0087
48	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	5,720±0,150	0,89±0,98	0,052±0,026	0,0133
49	3p	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	5,689±0,244	0,86±1,55	0,047±0,039	0,0099
50	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	6,980±0,175	0,24±1,30	0,028±0,040	0,019
51	2p	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	7,012±0,220	0,28±1,61	0,036±0,047	0,0067
52	3s	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	5,826±0,032	2,42±0,45	0,061±0,010	0,0021
53	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	5,849±0,261	2,39±3,60	0,068±0,079	0,0086
54	3s	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	6,617±0,063	1,06±0,42	0,067±0,010	0,0049
55	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	6,618±0,267	1,05±1,68	0,067±0,039	0,0088
56	3s	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	6,439±0,064	1,07±0,42	0,054±0,010	0,0047
57	3p	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	6,437±0,237	1,05±1,53	0,054±0,035	0,0080
58	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	4	7,238±0,479	0,64±3,49	0,047±0,098	0,025
59	3p	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	4	7,590±0,109	1,12±0,81	0,122±0,023	0,0019

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
50	3p	$1s^2 2s^2 2p^4$	4	P ⁰	2,5	34	4	7,066±0,354	0,79±2,55	0,056±0,071	0,017
51	3p	$1s^2 2s^2 2p^4$	4	D ⁰	3,5	3	4	7,411±0,223	1,22±1,63	0,127±0,046	0,0077
52	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	7,150±0,393	0,74±2,85	0,054±0,080	0,020
53	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	7,498±0,089	1,20±0,66	0,127±0,018	0,0016
54	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	6	8,096±0,053	0,33±0,40	0,039±0,011	0,0067
55	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	4	P	2,5	3	6	8,158±0,229	0,40±1,69	0,051±0,043	0,0079
56	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	D	2,5	3	6	8,013±0,076	0,34±0,57	0,037±0,015	0,0093
57	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	D	2,5	3	6	8,031±0,242	0,34±1,77	0,041±0,045	0,0083
58	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	D	2,5	3	6	7,917±0,083	0,09±0,61	0,0068±0,0161	0,0008
59	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	D	2,5	3	6	7,951±0,240	0,12±1,74	0,013±0,044	0,0020
60	3p	$1s^2 2s^2 2p^5$	1	S	0	3	5	6,551±0,083	2,71±1,20	0,082±0,027	0,0004
61	3p	$1s^2 2s^2 2p^5$	1	S	0	3	5	6,637±0,239	2,77±3,44	0,110±0,075	0,0009
62	3p	$1s^2 2s^2 2p^5$	1	S	0	3	4	7,930±0,240	1,87±1,74	0,172±0,045	0,0007
63	3p	$1s^2 2s^2 2p^5$	1	S	0	3	4	7,825±0,718	1,76±5,14	0,152±0,129	0,0018
64	3p	$1s^2 2s^2 2p^5$	1	S	0	3	4	8,856±0,149	1,90±1,16	0,200±0,031	0,0005
65	3p	$1s^2 2s^2 2p^5$	1	S	0	3	4	8,736±0,195	1,70±1,49	0,176±0,039	0,0005
66	3p	$1s^2 2s^2 2p^5$	1	S	0	3	3	8,831±0,337	1,98±2,61	0,208±0,070	0,0010
67	3p	$1s^2 2s^2 2p^5$	1	S	0	3	4	8,718±0,127	1,79±0,97	0,184±0,026	0,0004
68	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	4	9,596±0,189	1,49±1,54	0,163±0,043	0,0006
69	3d	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	P	1,5	3	4	9,492±0,080	1,28±0,65	0,140±0,017	0,0002

* Из-за плохого облучения зависимость этих величин следует считать лишь ориентировочными оценками

Таблица 4

Вклады взаимодействий между орбиталями j и 1 при разных значениях спинного квантового числа S' . Экранируемая и экранирующая орбитали, число усредняемых величин и спинное квантовое число указаны в той части таблицы, которая отражает результат обработки данных с использованием однопараметрового уравнения. Эти сведения не повторены при приведении результатов обработки согласно двум- и трехпараметровым уравнениям.

№ п/п	Экранируемая орбиталь	Экранирующая орбиталь	Число ор- биталей	Спино- вое число S'	Однопараметровое уравнение (3)		
					$\sigma_{j(1)}$	$k_{j(1)}$	s/k
1	1s	1s	1	0	0,637	0,010	-
2	2s	1s	1	0	0,877	0,068	-
3	2s	1s	1	1	0,784	0,022	-
4	2p	1s	1	0	1,020	0,009	-
5	2p	1s	2	1	$0,925 \pm 0,014$	0,028	0,5
6	3p	1s	1	0	-	-	-
7	3p	1s	1	1	-	-	-
8	2s	2s	1	0	0,560	0,063	-
9	2p	2s	2	0	$0,786 \pm 0,031$	0,060	0,5
10	2p	2s	2	1	$0,523 \pm 0,031$	0,040	-
11	3s	2s	2	0	0,850	0,075	-
12	3s	2s	2	1	0,699	0,050	-
13	3p	2s	1	0	0,791	0,034	-
14	3p	2s	1	1	0,881	0,057	-
15	2p	2p	2	0	$0,991 \pm 0,014$	0,245	0,06
16	2p	2p	2	1	$0,736 \pm 0,060$	0,185	0,3
17	3s	2p	2	0	$0,925 \pm 0,043$	0,280	0,15
18	3s	2p	3	1	$0,848 \pm 0,025$	0,320	0,08
19	3p	2p	1	1	$0,982 \pm 0,014$	0,117	0,12
20	3d	2p	5	0	$0,986 \pm 0,037$	0,082	0,5
21	3d	2p	1	1	$0,976 \pm 0,024$	0,080	0,3
22	4s	2p	1	0	1,033	0,144	-
23	4s	2p	2	1	$0,899 \pm 0,060$	0,180	0,3

Продолжение таблицы 4

№ п/п	Двухпараметровое уравнение (I)					
	$\sigma_{j(1)} \pm s_{\sigma_{j(1)}}$	$k_{\sigma_{j(1)}}$	с/к	$\beta_{j(1)} \pm s_{\beta_{j(1)}}$	$k_{\beta_{j(1)}}$	с/к
1	0,5405	0,0025	-	2,19	0,08	-
2	0,846	0,012	-	0,08	0,11	-
3	0,630	0,007	-	0,76	0,07	-
4	1,048	0,005	-	-0,17 $\pm$ 0,10	0,05	2,0
5	0,823 $\pm$ 0,019	0,011	1,7	0,32 $\pm$ 0,16	0,11	1,5
6	1,029	0,007	-	-0,04	0,03	-
7	0,874	0,010	-	0,09	0,04	-
8	0,475	0,011	-	0,47	0,10	-
9	0,627 $\pm$ 0,018	0,017	1,1	0,62 $\pm$ 0,15	0,17	0,9
10	0,396 $\pm$ 0,019	0,017	1,1	0,53 $\pm$ 0,15	0,17	0,9
11	0,690 $\pm$ 0,010	0,017	0,6	0,24 $\pm$ 0,01	0,07	0,14
12	0,563 $\pm$ 0,010	0,015	0,7	0,28 $\pm$ 0,01	0,07	0,14
13	0,668	0,009	-	0,24	0,04	-
14	0,819	0,022	-	0,05	0,09	-
15	0,856 $\pm$ 0,033	0,035	0,9	0,17 $\pm$ 0,18	0,34	0,53
16	0,634 $\pm$ 0,045	0,033	1,4	0,22 $\pm$ 0,17	0,32	0,5
17	0,889 $\pm$ 0,108	0,060	1,8	-0,03 $\pm$ 0,20	0,37	0,54
18	0,754 $\pm$ 0,085	0,080	1,1	0,03 $\pm$ 0,12	0,30	0,40
19	0,952	0,043	-	-0,10	0,19	-
20	0,972 $\pm$ 0,064	0,085	0,75	0,00 $\pm$ 0,03	0,36	0,083
21	0,946 $\pm$ 0,018	0,095	1,1	0,018	0,17	-
22	0,863 $\pm$ 0,094	0,170	0,6	-0,08	0,55	-
23	0,913 $\pm$ 0,086	0,180	0,5	-0,07 $\pm$ 0,02	0,27	0,074

Трёхпараметровое уравнение (2)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\zeta_{j(i)} \pm \sigma_{j(i)}$	$k\sigma_{j(i)}$	σ/k	$\beta_{j(i)} \pm \sigma_{j(i)}$	$k\sigma_{j(i)}$	σ/k	$\hat{\sigma}_{j(i)} \pm \sigma_{j(i)}$	$k\sigma_{j(i)}$	σ/k	σ/k
1	0,5519	0,0016	-	1,99	0,06	-	0,0136	0,0018	-
2	0,852	0,0018	-	0,09	0,18	-	0,0111	0,0069	-
3	0,666	0,013	-	0,66	0,13	-	0,0093	0,0047	-
4	0,003	0,003	-	0,08 $\pm$ 0,01	0,15	0,07 $\pm$ 0,0150	0,0016	0,0016	-
5	0,889 $\pm$ 0,002	0,012	0,2	0,26 $\pm$ 0,08	0,15	0,5	0,037 $\pm$ 0,015	0,008	1,9
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	0,505	0,033	-	0,34	0,34	-	-0,001	0,009	-
9	0,559 $\pm$ 0,009	0,057	0,16	0,58 $\pm$ 0,07	0,65	0,1	0,007 $\pm$ 0,016	0,010	-
10	0,435 $\pm$ 0,009	0,036	0,25	0,44 $\pm$ 0,07	0,62	0,1	0,001 $\pm$ 0,016	0,021	-
11	0,701 $\pm$ 0,004	0,140	0,029	0,22 $\pm$ 0,03	0,65	0,05	0,001 $\pm$ 0,003	0,019	-
12	0,593 $\pm$ 0,004	0,130	0,031	0,30 $\pm$ 0,03	0,65	0,05	0,003 $\pm$ 0,003	0,018	-
13	0,696	0,090	-	0,20	0,50	-	-0,0037	0,013	-
14	0,921	0,075	-	0,06	0,44	-	0,030	0,015	-
15	0,858 $\pm$ 0,090	0,090	1,0	0,31 $\pm$ 0,11	1,20	0,03	0,033 $\pm$ 0,053	0,035	-
16	0,692 $\pm$ 0,011	0,060	0,18	0,26 $\pm$ 0,04	0,80	0,05	0,039 $\pm$ 0,025	0,048	0,3
17	0,910 $\pm$ 0,013	0,228	0,06	0,14 $\pm$ 0,03	1,45	0,02	0,02 $\pm$ 0,08	0,018	-

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18	0,837 $\pm$ 0,250	0,228	1,1	0,07 $\pm$ 0,02	1,50	0,01	0,013 $\pm$ 0,025	0,044	0,57
19	1,306	0,050	-	0,15	0,37	-	0,037	0,014	-
20	1,161 $\pm$ 0,120	0,160	0,7	0,28 $\pm$ 0,25	1,20	0,21	0,032 $\pm$ 0,037	0,040	0,93
21	1,033	0,251	-	0,10	1,87	-	0,009	0,050	-
22	1,397	0,296	-	0,27	1,12	-	0,062	0,038	-
23	0,986 $\pm$ 0,174	0,382	0,5	0,11 $\pm$ 0,06	1,40	0,04	0,010 $\pm$ 0,028	0,047	-

Таблица 5

Вклады в взаимодействия между орбиталями j и i , не привязанные к определению значений суммарного спина (S'). Экранируемая и экранирующая орбитали и числа усредняемых величин не повторены при приведении результатов обработки согласно уравнениям (1) и (2)

Однопараметровое уравнение (3)						
№ п/п	Экранируе- мая орби- таль j	Экрани- рующая орбиталь i	Число усредня- емых ве- личин	$\sigma_{j(1)} \pm s \sigma_{j(1)}$	$k \sigma_{j(1)}$	s/k
1	3s	1s	1	0,894	0,016	-
2	3d	1s	1	0,998	0,001	-
3	4s	1s	1	0,923	0,012	-
4	4p	1s	1	0,983	0,007	-
5	2p	2p	2	0,751 $\pm$ 0,022	0,340	0,06

Двухпараметровое уравнение (1)						
№ п/п	$\sigma_{j(1)} \pm s \sigma_{j(1)}$	$k \sigma_{j(1)}$	s/k	$\beta_{j(1)} \pm s \beta_{j(1)}$	$k \beta_{j(1)}$	s/k
1	0,841	0,002	-	0,10	0,01	-
2	0,9965	0,0005	-	0,003	0,002	-
3	0,884	0,001	-	0,04	0,003	-
4	0,658 $\pm$ 0,003	0,034	0,09	0,17 $\pm$ 0,01	0,35	0,03

Продолжение таблицы 5

№	Трёхпараметровое уравнение (2)									
	$\sigma_j(1) \pm \sigma_j(1)$	$k \sigma_j(1)$	σ/k	$\beta_j(1) \pm \sigma_{H(1)}$	$k \beta_j(1)$	σ/k	$\sigma_j(1) \pm \sigma_{H(1)}$	$k \sigma_j(1)$	σ/k	
1	0,855	0,004	-	0,092	0,022	-	0,0036	0,0010	-	
2	0,996	0,004	-	0,003	0,023	-	0,0003	0,011	-	
3	0,893	0,007	-	0,038	0,021	-	0,0012	0,0009	-	
4	0,967	0,015	-	0,017	0,025	-	0,0004	0,0012	-	
5	$0,696 \pm 0,0290$	$1,10$	$0,3$	$0,24 \pm 0,05$	$1,55$	$0,03$	$0,010 \pm 0,011$	$0,036$	-	

вались эмпирически установленные распределения зарядов в молекулах HF и CH_4 . Дополнительно была введена процедура оценки величины ϵ для (гибридизованных) орбиталей в валентном состоянии соответствующего атома. Сопоставляя полученный таким образом результат $\epsilon_{2p(1s^2)} = 1,48$ с соответствующей величиной из таблицы 2 (№ 6, уравнение (I)), равной 1,852, обнаруживается их вполне очевидное несовпадение. Этим самым возникает необходимость вновь проанализировать вопрос о применимости орбитальных энергий в целях оценки полярности связей в рамках модифицированной концепции орбитальных электроотрицательностей. Вполне очевидно, что при использовании численных значений аддитивных вкладов в величинах ϵ и β в целях эмпирической параметризации водородоподобного базиса⁴ для квантово-химических расчетов, следует пользоваться оценками исходя из спектральных термов, приведенными в настоящей работе.

Литература

1. Палым В.А., Реакц. способн. орган. соедин., I2, № 2(44), 461 (1975)
2. Палым В.А., Минина А.А., Реакц. способн. орган. соедин., I2, № 2(44), 467 (1975)
3. Палым В.А., Реакц. способн. орган. соедин., I3, № 1(45), 117 (1976)
4. Палым В.А., Реакц. способн. орган. соедин., I3, № 1(45), 133 (1976)
5. Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С., Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. Атомиздат. М., 1966

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ЗАМЕЩЕННЫМИ МАГНИЙДИФЕНИЛАМИ

С. Куррикофф (Труувьяль), А. Туулметс

Тартуский государственный университет, каф. орг. хим.,
г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 12 апреля 1978 г.

Количественно изучено влияние заместителей в магнийдифенилах и в ацетиленовых соединениях, а также растворителя на скорость главной реакции. Сделан вывод о протекании реакции через четырехцентровое реагентоподобное переходное состояние.

Ранее мы изучили реакции замещенных магнийдифенилов с некоторыми кетонами и нашли, что влияние заместителей в фенильном кольце на скорость реакции характеризуется, в основном, константами σ° и отсутствием или весьма слабым влиянием полярного резонанса^I. Последнее было объяснено тем, что при активации валентное состояние связанного с магнием углерода мало изменяется. На этом основании было выдвинуто предположение о реагентоподобном переходном состоянии реакции. Такое предположение подтвердилось также весьма низкими значениями параметра ρ_R для реакций замещенных ароматических кетонов и нитрилов с магний- и литий-органическими соединениями^I. Параметры ρ_R были найдены в результате обработки литературных данных по уравнению

$$\lg k = \lg k_o + \sigma^\circ \rho^\circ + \sigma^+ \rho^+ + \sigma^- \rho^- + \sigma_R \rho_R, \quad (I)$$

где $\sigma_R^+ = \sigma^+ - \sigma^\circ$.

Обработка при помощи ур.(I) кинетических данных для реакций электрофильного замещения ароматических соединений ртути и некоторых металлов III-IV групп обнаружила, что помимо боль-

ших отрицательных значений ρ' , мера чувствительности реакции к резонансному влиянию заместителей обычно имеет также большие отрицательные значения ($|\rho'| > 1,0$).

Хотя реакции кетонов и нитрилов с металлоорганическими соединениями являются, по существу, реакциями электрофильного замещения, их безоговорочное сопоставление с такими реакциями, как изотопный обмен, ацидолиз, галогенслиз и т.п., может вызвать некоторые возражения. Поэтому мы старались подобрать реакцию, в большей степени соответствующую классическим представлениям о реакциях электрофильного замещения. Так как обычные реакции прото- или галогенодеметаллирования магнийорганических соединений весьма трудно поддаются исследованию из-за чрезвычайно большой скорости протекания, мы выбрали реакцию металлирования ацетиленовых соединений, которая по существу является реакцией ацидолиза под действием карбокислоты.

Кинетика реакций I-гексина с замещенными магнийдифенилами изучалась в диэтиловом эфире и тетрагидрофуране, реакция с дифенилмагнием была проведена также в дибутиловом эфире. В реакцию с дифенилмагнием были введены еще трет-бутил-ацетилен и фенилацетилен. За ходом процесса следили по выделению тепла (см. эксп. часть). Кинетические измерения проводились при большом избытке магнийорганического соединения. Бимолекулярные константы скорости реакций в табл. I получены делением псевдомономолекулярных констант скорости на молярную концентрацию магнийорганического соединения.

Скорости реакций магнийдифенилов с ацетиленовыми соединениями оказались очень высокими, около 10^4 раз превышающими скорости, характерные для соответствующих реактивов Гриньяра^{2,3}. Такая чрезвычайно высокая реакционная способность магнийдифенилов по отношению к ацетиленовым соединениям является совершенно неожиданной, если исходить из известных отношений скоростей (не выше двух порядков) взаимодействия дифенилмагния и реактива Гриньяра с кетонами (см. напр. ссылки^{4,5}). Обнаруженному явлению мы пока не можем дать никакого объяснения. Для решения вопроса, не является ли изучаемый процесс

простой координацией между ацетиленовым и магнийорганическим соединениями, которой следует медленное образование продуктов, был оценен тепловой эффект взаимодействия дифенилмагния с 1-гексином в диэтиловом эфире, который оказался равным 14,5 ккал/моль (см. эксп. часть). Для сравнения приводим результаты наших калориметрических измерений. Тепловые эффекты замещения диэтилового эфира у бромистого магния на пинаколилин или на ацетон оказались равными соответственно 3,1 и 7,0 ккал на моль кетона. Очевидно, что в случае дифенилмагния и 1-гексина как значительно более слабых Дильсовских кислоты и основания положение равновесия координации существенно смещено в сторону исходных веществ. Кроме того, тепловой эффект координации реагентов должен быть ниже, чем в случае кетонов и бромистого магния. Следовательно, найденный тепловой эффект быстрого процесса можно отнести к реакции дифенилмагния с 1-гексином.

В нашей лаборатории поставлен еще эксперимент⁶ с остановкой реакции путем добавки окиси дейтерия. Масс-спектрометрическое определение отношения содержаний в смеси непрореагировавшего и дейтерированного (из продукта реакции) ацетилена показало, что, например, в эфирном растворе фенилацетилена (0,49 М) и дифенилмагния (0,32 М) при 25°C за две минуты реакция доходит до глубины 90%. Так как второй радикал в симметрических магнийорганических соединениях реагирует значительно медленнее первого, отсюда вытекает, что реакция первой фенильной группы, которая изучалась в нашей работе (избыток магнийорганического соединения), протекает действительно очень быстро.

Определенные нами константы скорости реакции вполне удовлетворительно коррелируются с константами заместителей σ^0 , как видно из рис. I. В таблице 2 приводятся результаты статистической обработки данных.

Абсолютные значения параметров чувствительности, ρ^0 , существенно ниже по сравнению с тем, что было обнаружено для реакции с кетонами¹, однако и в данном случае чувствительность реакции в диэтиловом эфире больше, чем в тетрагидрофуране.

Таблица 1

Бимолекулярные константы скорости реакций замещенных магнийдифенилов с ацетиленовыми соединениями при 20°C.

Заместитель в Ar_2Mg	Ацетиленовое соединение	Растворитель	k_{II}^a
п- CH_3	$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$	тетрагидрофуран	$15,8 \pm 0,6$
		диэтиловый эфир	$15,5 \pm 1,4$
м- CH_3	$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$	тетрагидрофуран	$15,2 \pm 1,0$
		диэтиловый эфир	$12,6 \pm 1,2$
H	$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$	тетрагидрофуран	$13,4 \pm 1,1$
		диэтиловый эфир	$11,6 \pm 0,8$
		дибутиловый эфир	$8,8 \pm 1,0$
	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CH}$	диэтиловый эфир	$13,8 \pm 1,4$
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	диэтиловый эфир	$7,8 \pm 0,5$
п-Cl	$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$	тетрагидрофуран	$10,3 \pm 0,9$
		диэтиловый эфир	$7,4 \pm 0,5$
м-Cl	$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$	тетрагидрофуран	$11,3 \pm 1,1$

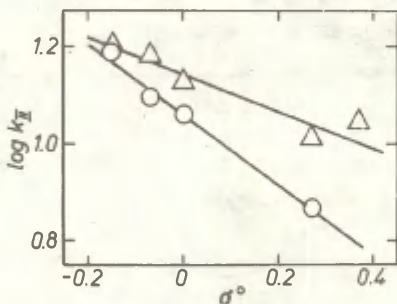
^a л.моль⁻¹.сек⁻¹, среднее из 3 - 7 измерений.

Таблица 2

Результаты корреляционного анализа кинетических данных

Реакция и растворитель	Регрессионный параметр	$\lg k_0$	Ковф. коррел.
$\text{R}_2\text{Mg} + \text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$			
диэтиловый эфир	$\rho^0 = -0,72 \pm 0,05$	1,06	0,997
тетрагидрофуран	$\rho^0 = -0,34 \pm 0,07$	1,14	0,963
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg} + \text{RC}\equiv\text{CH}$			
диэтиловый эфир	$\rho^* = -0,27 \pm 0,03$	1,05	0,993

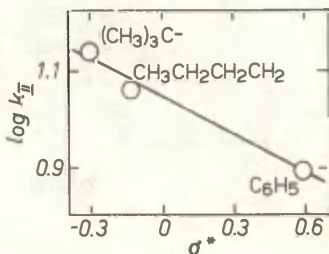
Рис. 1



Корреляция констант скорости реакции замещенных магнийдифенилов с 1-гексинном в диэтиловом эфире (кружочки) и тетрагидрофуране (треугольники) с константами σ^0 .

Рис. 2

Зависимость логарифмов констант скорости реакции дифенил-магния с соединениями $\text{HC}\equiv\text{CH}$ от констант σ^* для группы R.



Отрицательный знак параметра ρ^0 указывает на то, что заряд на α -углеродном атоме магнийорганического соединения в ходе активации уменьшается. Это возможно в случае, когда образование новой связи опережает разрыв связи C-Mg . Можно предположить, что активированные состояния в обоих растворителях мало отличаются друг от друга в том отношении, что касается образования новой связи. Тогда относительное изменение заряда на α -углеродном атоме при активации в диэтиловом эфире должно быть больше, чем в более сильном основании тетрагидрофуране. В случае последнего за-

ряд на α -углероде в исходном состоянии соответственно больше и поэтому испытывает меньшее изменение в ходе активации. Следовательно, ρ^0 должен иметь в диэтиловом эфире большее абсолютное значение, что и действительно наблюдается.

Отсутствие в пределах точности эксперимента полярного резонанса можно, исходя из общих представлений об электрофильном замещении, рассматривать как указание на близость переходного состояния к π -комплексу^{7,8}. К выводу о реакционноподобном переходном состоянии реакций металлизации ацетиленовых соединений магнийорганическими соединениями пришли также Покер и Эксер³ на основании изучения кинетических изотопных эффектов этих реакций.

Влияние заместителя в ацетиленовом соединении на скорость реакции определяется его индуктивным эффектом, как видно на рис.2 (см. также табл.2). Изученные соединения образуют ряд реакционной способности, обратный их кислотности. То же самое наблюдалось ранее в случае взаимодействия некоторых ацетиленовых соединений с реактивом Гриньяра^{3,9}. Следовательно, фактором, определяющим относительную реакционную способность является π -основность ацетилена. Отсюда вытекает, что переходное состояние реакции должно быть четырехцентровым, а относительно слабое влияние заместителя (малое абсолютное значение ρ^*) обусловлено компенсацией его влияния на основность и кислотность ацетилена. Соблюдение корреляции с константами σ^* объясняется установленным фактом¹⁰, что π -основность монозамещенных ацетиленов, также как и их кислотность, в основном определяется индуктивным эффектом заместителя. При этом обнаружено¹⁰, что в случае фенильного заместителя отсутствует ρ^* — сопряжение с тройной связью, вследствие чего фенильный радикал оказывает только индуктивное влияние на ацетиленовую часть молекулы.

Предположение четырехцентрового переходного состояния объясняет также малую чувствительность реакции к индуктивному влиянию заместителей в фенильном радикале магнийорганического соединения. Влияние на нуклеофильность α -углеродного атома фенила, по-видимому, компенсируется влиянием заместителей на электрофильность атома магния. Следует по-

черкнуть, однако, что для полярного резонанса такого рода компенсация невозможна и отсутствие резонансного эффекта прямо указывает на сохранение валентного состояния α -углеродного атома фенила в ходе активации.

Влияние растворителя на скорость реакции дифенилмагни с I-гексином проявляется слабо (табл. I). По-видимому, усиливающее влияние донора, координированного с атомом магния, на нуклеофильность фенильного радикала в значительной мере компенсируется его влиянием на электрофильность атома магния, т.е. подавлением способности последнего к координации с ацетиленовым соединением. Все же преобладает действие основания, повышающее реакционную способность субстрата. В случае реакции с кетонами наблюдалось обратное^I. Относительно влияния полярности среды невозможно сделать каких-либо определенных выводов. Однако, принимая циклическое переходное состояние реакции и учитывая данные о влиянии полярности среды на соответствующие реакции с кетонами^{II, I2}, можно предположить, что с повышением диэлектрической постоянной среды скорость реакции должна уменьшаться. Следовательно, в изученном ряду растворителей эффективная основность донора (см.^{I3}) оказывает на самом деле еще большее влияние на нуклеофильность реагента, чем это проявляется в скоростях реакции.

В заключение можно констатировать, что столь различные, на первый взгляд, реакции магнийдифенилов, как нуклеофильное присоединение к кетонам и металлизирование ацетиленовых соединений, имеют весьма сходные общие черты и, по-видимому, могут быть рассмотрены совместно как специальный случай ароматического электрофильного замещения, отличающегося от классических примеров этой реакции весьма реагентоподобным строением переходного состояния.

Экспериментальная часть

Все операции с очищенными реагентами и растворами магнийорганических соединений проводились в атмосфере чистого сухого аргона.

Растворы магнийдифенилов. Растворы замещенных фенилмагнийбромидов готовились из соответствующих очищенных бромбензолов обычным способом в диэтиловом эфире и фильтровались через стеклянный фильтр. Медленно, при хорошем перемешивании, добавлялся небольшой (менее 10%) избыток диксана. После отстаивания прозрачный раствор отделялся от осадка. Для приготовления растворов в дибутиловом эфире и тетрагидрофуране диэтиловый эфир отгонялся досуха, остаток нагревался длительное время в вакууме, затем растворялся в соответствующем растворителе. Непосредственно перед кинетическими измерениями растворы анализировались на содержание основного магния.

Ацетиленовые соединения ректифицировались перед употреблением, их чистота проверялась методом газо-жидкостной хроматографии.

Растворители. Диэтиловый эфир сушился прокаленным хлористым кальцием и перегонялся над реактивом Гриньяра. Тетрагидрофуран и дибутиловый эфир обрабатывались едким кали и перегонялись над металлическим натрием.

Кинетика реакции исследовалась по выделению тепла в ходе процесса. В зависимости от скорости реакции применялись или термографическая установка¹⁴ или прибор остановленной струи¹⁵. Оба метода дали хорошо совпадающие результаты. Все кинетические исследования проводились при температуре 20°C в псевдомономолекулярных условиях: избыток магнийорганического соединения составлял не менее 20 молей на моль ацетиленового соединения. Концентрация растворов магнийдифенилов была 0,1–0,2 М. Псевдомономолекулярные константы скорости рассчитывались дифференциальным методом¹⁴, бимолекулярные константы скорости определялись делением констант первого порядка на молярную концентрацию магнийорганического соединения. Предполагалось, что ассоциацией последнего в данных условиях можно пренебречь.

Тепловой эффект реакции оценивался по повышению температуры реакционной смеси. Прибор, предназначенный для кинетических измерений¹⁴, калибровался с использованием реакции между этилмагнийбромидом и ацетоном, тепловой эффект которой

известен¹⁶. Предполагалось, что удельные теплоемкости 0,2 М эфирных растворов дифенилмagnия и этилmagnийбромидa различаются незначительно.

Тепловые эффекты взаимодействия кетонов с бромистым mаgnием определялись при помощи калориметрической установки¹⁶, добавляя взвешенные порции кетонов (0,002 моля) к 100 мл 0,1 М раствора бромистого mаgnия в абсолютном диэтиловом эфире при 15°C.

* * *

Авторы выражают свою признательность С. Колонистовой за участие в экспериментальной части работы, а также Э. Миттусу и В. Пяллину за предоставление ацетиленовых соединений.

Литература

- I. С. Труувяля, А. Туулметс, Реакц. способн. орг. соедин., 10, № I(35), 205 (1973)
2. R.E. Dessy, R.M. Salinger, J. Org. Chem., 26, 3519 (1961)
3. Y. Pocker, J.H. Exner, J. Am.Chem.Soc., 90, 6764 (1968)
4. А. Туулметс, Реакц. способн. орг. соедин., I, № I, 196(1964)
5. T. Holm, Tetrahedron Letters, 1966, 3329
6. Н. Пальм, Х. Лийтмаа, А. Туулметс, в печати
7. Э. Берлинер, в кн. "Современные проблемы физической органической химии". Мир, М. 1967
8. G.A. Olah, Acc. Chem. Res., 4, 240 (1971)
9. C.Tüzün, E. Erdik, Comm.Fac.Sci.Ankara, 19B, 2 (1972)
10. М.Г. Воронков, Н.И. Шергина, В.Б. Пухнаревич и др., ДАН, 224, 124 (1975)
11. Ю. Кошпель, А. Туулметс, Реакц. способн. орг. соедин., 7, № 3 (25), 911 (1970)
12. С. Вийрлайд, С. Куррикофф, А. Туулметс, Реакц. способн. орг. соедин., II, № I (39), 69 (1974)
13. А. Туулметс, Реакц. способн. орг. соедин., II, № I (39), 79 (1974)

14. Ю. Коппель, Л. Маргна, А. Туулметс, Реакц. способн.
орг. соедин., 4, № 4 (18), 1041 (1968)
15. М. Луук, А. Туулметс, Реакц. способн. орг. соедин., 8,
№ 2 (28), 485 (1971)
16. А. Туулметс, Э. Партс, Л. Плом, ЖОХ, 33, 3124 (1963)

УДК 547.26·122 + 541.127 + 541.135.27

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ЗАМЕЩЕННЫХ
ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ п-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ
XI ГИДРОЛИЗ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК NaClO_4 (I)

В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, И.Т. Алакиви

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

Поступило 20 апреля 1978 г.

Исследована кинетика щелочного гидролиза 4- NO_2^- , 3- Cl -, 3- NH_2^- , 2- NO_2^- , 2- F -и 2- CH_3^- замещенных фенилтозилатов а также незамещенного фенилтозилата в зависимости от концентрации добавок нейтрального электролита NaClO_4 при 75°C в воде. Для всех изученных фенилтозилатов с электронейтральными заместителями обнаружены отрицательные солевые эффекты. Величины последних линейно зависят от значений $\lg k_0$ (k_0 - константа скорости при нулевой концентрации добавляемого электролита), а также от величин солевых эффектов в случае щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов.

Настоящая работа является продолжением систематического изучения солевых эффектов для реакций с участием субстратов с заряженными и электронейтральными заместителями. Ранее I-II нами было изучено влияние добавок NaCl на кинетику щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов и фенилбензоатов главным образом для заряженных заместителей. В предыдущих работах II-III нами также были приведены данные о влиянии добавок нейтрального электролита NaClO_4 на кинетик щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов

как с заряженными так и с электронейтральными заместителями, а также изучалось влияние добавок NaCl на кинетику щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов в случае электронейтральных заместителей. При добавлении как NaClO_4 , так и NaCl для субстратов с электронейтральными заместителями были обнаружены отрицательные солевые эффекты, величины которых линейно зависят от значения $\lg k_0$, где k_0 — константа скорости при нулевой концентрации добавляемого электролита. Предполагалось, что суммарный солевой эффект в случае соединений с заряженным заместителем состоит из электростатического и специфического составляющих. Путем вычитания последнего от суммарного солевого эффекта, для заряженных заместителей были найдены величины солевых эффектов чисто-электростатического характера. Электростатические составляющие для одного и того же заместителя, найденные исходя из данных щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов в присутствии добавок NaClO_4 и NaCl , практически совпадают. Было также обнаружено, что между величинами солевых эффектов для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов в присутствии добавок NaClO_4 , с одной стороны, и NaCl , с другой стороны, имеет место линейная зависимость, причем около одной и той же прямой группируются точки как для отрицательно или положительно заряженных, так и электронейтральных заместителей. Было показано, что значения наклона и отрезка ординаты для такой линейной зависимости можно вычислить исходя из величин наклона и отрезка ординаты для зависимости солевых эффектов от $\lg k_0$, установленной для электронейтральных заместителей и этих же двух нейтральных солей.

Представляет интерес проверить, наблюдаются ли аналогичные закономерности для кинетических солевых эффектов в случае щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов. В связи с этим нами было предпринято детальное изучение солевых эффектов этой реакции, в присутствии добавок NaClO_4 . В настоящей работе рассматриваются данные о влиянии добавок NaClO_4 на кинетику щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов только с электронейтральными заместителями.

Экспериментальная часть

Влияние добавок NaClO_4 на кинетику щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ изучалось при 75°C в воде в случае следующих заместителей X: 4- NO_2 , 3- Cl , 3- NH_2 , 2- NO_2 , 2- F , 2- CH_3 .

Получение этих фенилтозилатов описано ранее^{14,15}.

Скорость щелочного гидролиза 4- NO_2 -, 3- Cl -, 2- NO_2 - и 2- F -замещенных фенилтозилатов измерялась на спектрофотометре СТ-4А, снабженном ФЭУ и самописцем типа ЛР, по методике описанной в работе⁶. Скорость гидролиза незамещенного фенилтозилата и 3- NH_2 - и 2- CH_3 -производных измерялась на спектрофотометре СТ-4 без самописца¹⁴.

Измерения проводились в псевдомономолекулярных условиях при большом избытке NaOH . Измерения при каждой концентрации добавленного электролита повторялись 3-6 раз (иногда 2 раза) и вычислялись арифметические средние полученных констант скорости второго порядка.

Таблица I

Константы скорости щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов в присутствии добавок NaClO_4 при 75°C . Приведены среднеквадратические погрешности арифметического среднего

$10^2 \cdot C_{\text{NaOH}}$ М		C_{NaClO_4} М	$10^3 \cdot k$ $\text{М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$10^2 \cdot C_{\text{NaOH}}$ М	C_{NaClO_4} М	$10^2 \cdot k$ $\text{М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
фенилтозилат				4- NO_2 -фенилтозилат		
1,49-7,46	-		$6,82 \pm 0,24$	1,33-3,33	-	$13,1 \pm 0,7$
7,46	0,262		$5,72 \pm 0,09$	1,09-3,33	0,25	$10,1 \pm 0,4$
7,46	1,02		$4,54 \pm 0,28$	1,09	1,00	$9,03 \pm 0,6$
7,46	2,10		$5,31 \pm 0,16$	1,09	2,00	$6,90 \pm 0,14$
7,46	4,31		$4,38 \pm 0,26$	1,09	4,00	$4,69 \pm 0,31$
7,46	6,81		$5,26 \pm 0,18$	1,09	5,00	$4,38 \pm 0,18$

$10^2 \cdot C_{\text{NaOH}}$ M	C_{NaClO_4} M	$10^3 \cdot k$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$10^2 \cdot C_{\text{NaOH}}$ M	C_{NaClO_4} M	$10^2 \cdot k$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
-----------------------------------	---------------------------	---	-----------------------------------	---------------------------	---

3-Cl-фенилтозилат

10,8	-	31,1 $\pm$ 0,6	2,17	-	0,379 $\pm$ 0,017
10,8	0,25	21,1 $\pm$ 1,2	2,42	0,256	0,318 $\pm$ 0,036
10,8	1,00	20,8 $\pm$ 1,5	2,17	0,932	0,256 $\pm$ 0,010
10,8	2,25	18,1 $\pm$ 0,5	2,14	2,99	0,240 $\pm$ 0,027
10,8	4,00	17,2 $\pm$ 1,1	2,42	4,53	0,275 $\pm$ 0,012
10,8	6,25	17,0 $\pm$ 0,8	2,17	6,05	0,276 $\pm$ 0,036

3-NH₂-фенилтозилат

2-NO₂-фенилтозилат

2,98	-	589 $\pm$ 18
2,97	0,25	425 $\pm$ 24
2,93	1,00	329 $\pm$ 22
2,87	2,25	346 $\pm$ 12
2,78	4,00	350 $\pm$ 3
2,68	6,25	352 $\pm$ 18

2-CH₃-фенилтозилат

14,9	-	0,316 $\pm$ 0,004
14,9	1,01	0,251 $\pm$ 0,008
14,9	2,31	0,180 $\pm$ 0,012
10,8	4,07	0,193 $\pm$ 0,024
14,9	6,04	0,195 $\pm$ 0,010

2-F-фенилтозилат

14,9	-	51,8 $\pm$ 1,1
14,9	0,25	42,8 $\pm$ 2,8
14,9	1,00	40,6 $\pm$ 1,0
14,9	2,25	37,9 $\pm$ 1,4
14,9	4,00	40,0 $\pm$ 2,4
14,9	6,25	36,5 $\pm$ 1,0

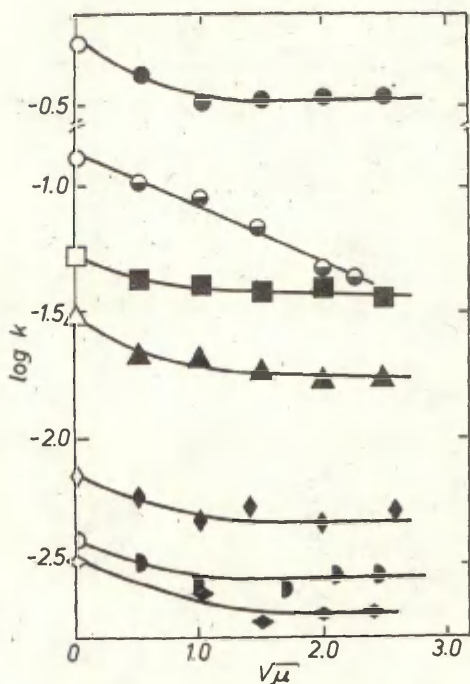


Рис. I. Зависимость $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ в присутствии добавок NaClO_4 , 75°С, H_2O

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| ● - X = 2-NO ₂ | ◆ - X = H |
| ○ - X = 4-NO ₂ | ◐ - X = 3-NH ₂ |
| ■ - X = 2-F | ◆ - X = 2-CH ₃ |
| ▲ - X = 3-Cl | |

Светлые точки на ординате относятся к измерениям без добавок NaClO_4 , т.е. при $C_{\text{NaClO}_4} = 0$.

Константы скорости второго порядка вычислялись путем деления псевдомолекулярных констант на концентрацию NaOH.

Константы скорости второго порядка k при различных концентрациях NaClO_4 приведены в таблице I.

Обсуждение результатов

На рисунке I представлены зависимости $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ (μ — ионная сила) для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ в присутствии добавок нейтральной соли NaClO_4 при 75°C . Для всех изученных фенилтозилатов с электронейтральными заместителями обнаружены отрицательные солевые эффекты, величина которых $\Delta \lg k = \lg k - \lg k_0$ (k_0 — константа скорости при нулевой концентрации добавляемого электролита) линейно зависит от значений $\lg k_0$ (рис.2).

При этом точки для мета- и пара-замещенных производных ложатся на общую прямую

$$\Delta \lg k^{\text{M,II}} = -0,63(+0,08) - 0,21(+0,04) \lg k_0 \quad (1)$$

$$r = 0,963; \quad s = 0,05$$

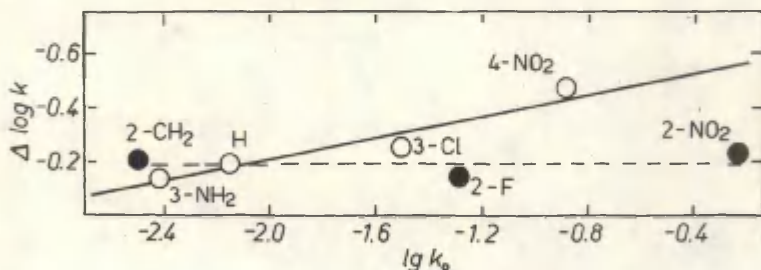


Рис. 2. Зависимость $\Delta \lg k$ от $\lg k_0$ для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ при $\sqrt{\mu} = 2,3$, 75°C , H_2O
 ○ — мета- и пара-замещенные производные
 ● — орто-замещенные производные

Точки для орто-замещенных производных группируются около другой прямой:

$$\Delta \lg k^0 = -0,36(\pm 0,14) - 0,075(\pm 0,085) \lg k_0 \quad (2)$$

$$r = 0,659; \quad s = 0,14$$

Следует отметить, что в случае щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов в присутствии добавок NaClO_4 при $\sqrt{\mu} = 2,3$ (50°C) в зависимости $\Delta \lg k$ от $\lg k_0$ точки как мета- и пара- так и орто-замещенных производных укладывались на одну и ту же прямую¹³.

$$\lg k^{M,P,0} = -0,49(\pm 0,06) - 0,46(\pm 0,10) \lg k_0 \quad (3)$$

$$r = 0,905; \quad s = 0,10$$

Видно, что чувствительность к влиянию добавок NaClO_4 в случае щелочного гидролиза фенилтозилатов примерно в два раза уступает аналогичной величине для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов (см. таблицу 2).

Таблица 2

Величины $\lg k_0$ и $\Delta \lg k = \lg k - \lg k_0$ для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ при 75°C и для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$ при 50°C в присутствии добавок NaClO_4 .
 $\sqrt{\mu} = 2,3, \text{H}_2\text{O}$

Заместитель X	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$ $\lg k_0$	$\Delta \lg k$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$ $\Delta \lg k^*$
4- NO_2	-0,883	-0,48	-0,94
3-Cl	-1,507	-0,26	-0,74**
H	-2,164	-0,20	-0,65
3- NH_2	-2,421	-0,14	-0,43
2- NO_2	-0,230	-0,24	-0,84
2-F	-1,286	-0,15	-0,59
2- CH_3	-2,500	-0,22	-0,43

* Приведены в работе¹³

** Вчислено исходя из зависимости $\Delta \lg k$ от $\lg k_0$, приведенной в работе¹³

В предыдущей работе было показано, что величины солевых эффектов $\Delta \lg k$ для электронейтральных заместителей одной и той же реакционной серии в присутствии двух различных солей (например NaClO_4 и NaCl) зависят друг от друга следующим образом:

$$\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^x = \frac{a_1}{a_2} \Delta \lg k_{\text{NaCl}}^x - \frac{a_1}{a_2} b_2 + b_1 \quad (4)$$

Величины a_1 , a_2 , b_1 и b_2 являются параметрами в следующих уравнениях:

$$\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^x = a_1 \lg k_o^x + b_1 \quad (5)$$

$$\Delta \lg k_{\text{NaCl}}^x = a_2 \lg k_o^x + b_2 \quad (6)$$

В уравнениях (4), (5) и (6) x обозначает электронейтральный заместитель.

Представляет интерес, имеет ли место какая либо определенная зависимость между величинами солевых эффектов для двух различных реакционных серий в присутствии одной и той же нейтральной соли.

Используя величины β и σ^o , зависимость типа (5) или (6) можно записать следующим образом:

$$\Delta \lg k^x = a(\lg k_o^o + \beta_o \sigma^o) + b,$$

или

$$\Delta \lg k^x = a \beta_o \sigma^o + a \lg k_o^o + b \quad (7)$$

где k_o^o — константа скорости незамещенного (стандартного) производного при бесконечном разбавлении электролита, а β_o соответствующая константа чувствительности к влиянию заместителей.

Принимая величину σ^o постоянной для данного заместителя и используя уравнение (7), между величинами солевых эффектов $\Delta \lg k$ двух различных реакционных серий, в присутствии одной и той же нейтральной соли, соблюдается зависимость

$$\Delta \lg k_2 = \frac{a_2 \beta_{o2}}{a_1 \beta_{o1}} \Delta \lg k_1 - \frac{a_2 \beta_{o2}}{a_1 \beta_{o1}} (a_1 \lg k_{o1}^o + b_1) + a_2 \lg k_{o2}^o + b_2$$

Индексы 1 и 2 обозначают две различные реакционные серии (в данном случае щелочной гидролиз замещенных фенилбензоатов и фенилтозилатов, соответственно), а χ - параметры уравнения типа (5) для двух реакционных серий при какой-либо постоянной концентрации нейтральной соли, ρ_{01} и ρ_{02} - постоянные чувствительности к влиянию заместителей двух рассматриваемых реакционной серии при бесконечном разбавлении.

Зависимость между величинами солевых эффектов щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов при 50°C и фенилтозилатов при 75°C, с электронейтральными заместителями в присутствии добавок NaClO_4 ($\sqrt{\mu} = 2,3$) приведена на рисунке 3.

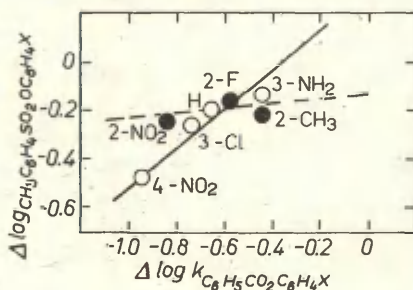


Рис. 3. Зависимость $\Delta \lg k$ щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов при 75°C от $\Delta \lg k$ щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов при 50°C в присутствии добавок NaClO_4 ($\sqrt{\mu} = 2,3$)

- - мета- и пара-замещенные производные
● - орто-замещенные производные

Для мета- и пара-заместителей мы имеем:

$$\Delta \lg k_{\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}}^{\text{NaClO}_4} = 0,66(\pm 0,17) \Delta \lg k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}}^{\text{NaClO}_4} + 0,19(\pm 0,12) \quad (9)$$

$$r = 0,941; \quad s = 0,06$$

С другой стороны, можно вычислить величины наклона и отрезки ординаты зависимости

$$\Delta \lg k^{\text{NaClO}_4}_{\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}} \quad \text{от} \quad \Delta \lg k^{\text{NaClO}_4}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}} \quad \text{согласно}$$

уравнению (8), используя величины $a_1 = -0,46$; $a_2 = -0,21$;
 $b_1 = -0,49$; $b_2 = -0,63$; $\rho_{01} = 1,50^3$; $\rho_{02} = 0,856^6$, $\lg k_{01}^{\text{O}} = 0,237$; $\lg k_{02}^{\text{O}} = -2,080^3$.

Вычисленное значение наклона 0,805 и отрезки ординаты 0,29 в пределах возможных погрешностей совпадают с соответствующими величинами, найденными исходя из зависимости величин

$$\Delta \lg k^{\text{NaClO}_4}_{\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}} \quad \text{от} \quad \Delta \lg k^{\text{NaClO}_4}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}} \quad (\text{см. ур. (9)}).$$

Литература

1. В.М. Маремяэ, Т.О. Пюсса, В.А. Палым, Реакц. способн. орг. соедин., 8, 127 (1971)
2. В.М. Маремяэ, В.А. Палым, Реакц. способн. орг. соедин., 8, 591 (1971)
3. В.М. Нуммерт (Маремяэ), М.К. Уудам, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 863 (1973)
4. В.М. Нуммерт, В.А. Палым, Реакц. способн. орг. соедин., II, 579 (1975)
5. В.М. Нуммерт, М.К. Уудам, Реакц. способн. орг. соедин., II, 599 (1975)
6. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяэ), В.А. Палым, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 697 (1972)
7. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяэ), В.А. Палым, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 871 (1972)
8. В.А. Палым, Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт, И.В. Тальвик, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 243 (1973)
9. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., II, 609 (1975)
10. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., II, 911 (1975)

- II. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин.,
I3, 105 (1976)
12. В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин.,
I3, 547 (1976)
13. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, Реакц. способн. орг. соедин.,
I4, 273 (1977)
14. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин.,
I (2), 85 (1964)
15. В.М. Маремяэ, Ю.Б. Асенбуш, Реакц. способн. орг. соедин.,
2 (1), 83 (1965)

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
Том XV. Вып. I(53). Май 1978. На русском языке.
Тартуский государственный университет, ЭССР, г.
Тарту, ул. Юликооли, 18. Ответственный редактор
В. Пальм. Сдано в печать 19/05 1978. Бумага пис-
чая 30x42 I/4. Печ. листов 9,25(условных 8,60).
Учетно-издат. листов 7,55. Тираж 400. МВ 04902.
Типография ТГУ, ЭССР, г. Тарту, ул. Пялсони, 14.
Зак. № 689. Цена 1 руб. 10 коп.

1 руб. 10 коп.