



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIII

ВЫП. 4(48)

Декабрь 1976

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIII
ВЫП. 4(48)
Декабрь 1976

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В. Пальм (отв. редактор), Ю. Халдна, И. Кошпель

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. Том XIII, вып. 4 (48). Декабрь 1976. На русском языке. Тартуский государственный университет. ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18. Ответственный редактор В. Пальм. Сдано в печать 27/01 1977. Бумага печатная № 2. 30x42 1/4. Печ. листов 9,0 (условных 8,37). Учетно-изд. листов 7,22. МВ 00130. Тираж 400. Типография ТТУ, ЭССР, г. Тарту, ул. Пялсони, 14. Зак. № 133.
Цена 72 коп.

KUSTUTATUD

Arh.

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

4534 4484

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.
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 издаётся 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, 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. п.).
7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами РЖ Химия и "Chemical Abstracts".

8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящего сборника, вышедшие до 1974 года, название сборника следует писать в виде "Reakte, srosobn. organ. soedin.", после 1974 года - "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывавшие затруднение при переводе на английский язык, могут обратиться за консультацией в редакцию.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Б.А. Геллер, Л.К. Скрунц, И.Г. Хаскин, Корреляция индукционных констант Тафта с химическими сдвигами метильных групп	435
Р.Я. Краснощекова, М. Губергриц, Взаимосвязь реакционной способности и гидрофобности полициклических ароматических углеводородов.....	440
В.В. Тахистов, Д.А. Пономарев, Ю.Л. Сер- геев, О.С. Соколова, В.М. Орлов, Изучение влияния алкильных заместителей на устойчи- вость катионов в газовой фазе.....	448
В.В. Тахистов, О.С. Соколова, В.М. Орлов, А.Н. Смирнов, Сравнительное изучение влияния перфторалкильных групп на стабильность катионов в га- зовой фазе.....	457
И.А. Коппель, А.И. Паю, М.М. Карельсон, Ю.Б. Коппель, Влияние солевых эффектов на Уф- спектры нитробензолов, фенолят-ионов, нитрометана, ацетона и метилиодида.....	463
Б.А. Трофимов, Э.И. Косицына, С.Е. Коро- стова, Н.И. Шергина, Относительная основность 1,3-диоксоцикланов, ациклических ацеталей и диафиров виц.-диолов.....	486
Г.Ф. Дворко, И.М. Василькевич, Ю.П. Фили- нов, О механизме иодирования ацетиленов в основных растворителях.....	494
В.М. Федосеев, Я.И. Лыс, Л.Л. Сухов, Г.Б. Ря- занцев, Изучение кинетики реакции тиомочевины с гидробромидами 2-замещенных-3-бромпропиламинов....	501
Я.Л. Ярв, Т.А. Кесватера, А.А. Аавиксаар, Эффект заряда в реакции ацетилхолинэстеразного гидро- лиза ацетатов.....	509

- М. Л о п п, Э. О т с а, В. П я л л и н, А. Т у у л м е т с,
Кинетика и механизм реакции ацетилен с фенилмагний-
бромидом в присутствии триэтиламина и без катализа-
тора.....515
- Ю. Х а л д н а, Р. А р о к а М., Исследование смещения в
спектре комбинационного рассеяния уксусной кислоты в
водных растворах серной кислоты.....534
- М.М. К а р е л ь с о н, Влияние неэлектролитов на электро-
проводность водных растворов сильных электролитов.
I. Дифференциально-кондуктометрический эффект....541
- В.М. Н у м м е р т, И.Т. А л а к и в и, Изучение кинети-
ки гидролиза бензоатов. X. Щелочной гидролиз заме-
щенных фенилбензоатов в присутствии добавок
 NaClO_4 547
- Б.В. П а с с е т, В.К. П а р ш и к о в, Сульфатирование
алифатических спиртов комплексом серного ангидрида
с трибутиламино в среде инертного растворителя. Ки-
нетика и механизм.....567

КОРРЕЛЯЦИЯ ИНДУКЦИОННЫХ КОНСТАНТ ТАБТА С ХИМИЧЕСКИМИ
СДВИГАМИ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП.

Б.А.Геллер, Л.К.Слуцц, И.Г.Хаскин

Поступило 4 октября 1976г.

Найдена линейная зависимость между химическими сдвигами группы CH_3 и σ^* заместителей X в ряду соединений $\text{CH}_3\text{-X}$. Из этой корреляции по экспериментальным δ_{CH_3} определены σ^* для семи хлорзамещенных бутанона.

В другой нашей работе ¹ были измерены химические сдвиги протонов в ряде хлорзамещенных бутанона $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$. При
 $\begin{matrix} 4 & 3 & 2 & 1 \end{matrix}$
 попытке скоррелировать химические сдвиги метильных групп в 1-положении с индукционными σ^* -константами мы столкнулись с трудностями вычисления последних для большинства соединений, приведенных в таблице 1; только для соединения 1 была найдена в литературе, а для 6 вычислена по Пальму² величина σ^* для заместителей у 1- CH_3 . Поэтому была сделана попытка определения σ^* эмпирическим путем, на основании найденных нами химических сдвигов группы CH_3 и корреляции $\sigma^* + \delta_{\text{CH}_3}$ для соединений, у которых эти величины известны. В частности, такая линейная зависимость была получена между химическими сдвигами групп CH_3 и CH_2 в эфирах уксусной CH_3COOR и янтар-

ной $/\text{CH}_2\text{COOR}/_2$ кислот и σ^* -константами заместителей R^3 . Линейность хорошо сохраняется для алкильных заместителей и нарушается в случае других R , например, имеющих бензольные ядра. По-видимому, такие зависимости имеют ценность для серии однотипных соединений. Тем не менее, в надежде получить более универсальную зависимость, мы выбрали 20 соединений различных классов /см. рис. 1/, строение которых, однако, позволяет предположить отсутствие заметного стерического влияния на реакционный центр CH_3 остальной части молекулы. Если принять, что в этих веществах химические сдвиги определяются главным образом индукционным влиянием заместителя, то должна наблюдаться корреляция их с σ^* -величинами.

Соответствующая корреляция представлена на рис. 1. Химические сдвиги соединений 3-22 взяты из каталога спектров⁴. Константы σ^* вычислены по уравнению Пальма², учитывающему эффект насыщения в алифатическом ряду. Для затухания индукционного влияния заместителя через одну связь $\text{C}-\text{C}$ /группу CH_2 / принят средний фактор $1/2,8$. Прямая, проведенная по методу наименьших квадратов отвечает уравнению

$$\sigma^* = 1,714 \delta_{\text{CH}_3}^* - 1,296, \quad r = 0,968 \quad /1/$$

Важно подчеркнуть, что выбранные соединения образуют общую корреляцию с карбонильными соединениями 1 и 6 /на рисунке соединения 1 и 2/, из чего можно заключить, что остальные хлорбутаноны таблицы 1 также будут подчиняться этой зависимости. Полученные из соотношения /1/ величины σ^* для соединений 2-5, 7-9 приведены в таблице 1 в скобках.

Факт получения корреляции /1/ показывает, что другие фак-

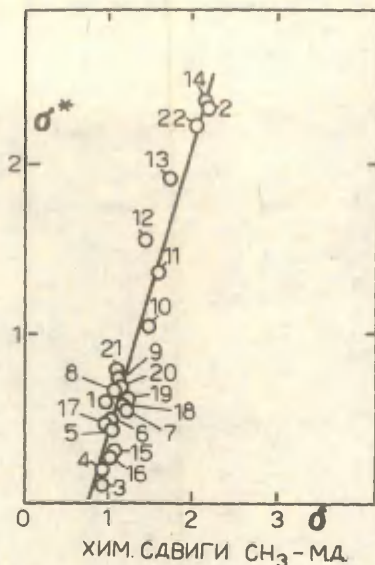


Рис. I. Корреляция химических сдвигов СН_3 с индукционными константами σ^* . 1- $\text{СН}_3\text{СН}_2\text{СОСН}_3$, 2- $\text{СН}_3\text{ССl}_2\text{СОСН}_3$, 3- $\text{СН}_3/\text{СН}_2/3\text{I}$, 4- $\text{СН}_3\text{СН}_2\text{СН}_2\text{ОН}$, 5- $\text{СН}_3\text{СН}_2\text{СНВrСН}_2\text{Вr}$, 6- $\text{СН}_3\text{СН}_2\text{СН}_2\text{NO}_2$, 7- $\text{СН}_3\text{СН}_2\text{ОН}$, 8- $\text{СН}_3\text{СН}_2\text{СНВrСООН}$, 9- $\text{СН}_3\text{СН}/\text{ОН}/\text{СН}_2\text{ОН}$, 10- $\text{СН}_3\text{СН}_2\text{Cl}$, 11- $\text{СН}_3\text{СНClСН}_2\text{Cl}$, 12- $\text{СН}_3\text{ОН}$, 13- $\text{СН}_3\text{СНClСООН}$, 14- $\text{СН}_3\text{I}$, 15- $\text{СН}_3\text{СН}_2\text{C}/\text{СН}_3/\text{ClСН}_3$, 16- $\text{СН}_3\text{СН}_2\text{СНlСН}_3$, 17- $\text{СН}_3\text{СН}_2\text{C}/\text{NO}_2/\text{НСН}_3$, 18- $\text{СН}_3\text{C}/\text{OMe}/\text{НСН}_2\text{СН}_2\text{ОН}$, 19- $\text{СН}_3\text{СН}/\text{ОН}/\text{СН}_2\text{СН}_2\text{ОН}$, 20- $\text{СН}_3\text{СН}/\text{ОН}/\text{СН}/\text{ОН}/\text{СН}_3$, 21- $\text{СН}_3\text{СН}_2\text{СНClNO}_2$, 22- $\text{СН}_3\text{CFClСН}_2\text{Cl}$.

торы, ~~могут~~ влиять на величину химического сдвига /например, магнитная анизотропия различных групп/, играют второстепенную роль или достаточно постоянны в использованном ряду соединений.

Таблица 1

Индукционные константы хлорированных бутанов
 $\text{CH}_3\text{-X}$ и их углеводородных аналогов $\text{CH}_3\text{-Y}$

№	-X	δ_{CH_3} м.д.	σ_X^*	$\sigma_{\text{внч}}^*$	σ_Y^*	-Y
1	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-}$	0,98	+0,60	-	-0,04	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
2	$\text{CHCl}_2\text{-CO-CH}_2\text{-}$	1,15	/0,68/	+0,78	+0,25	$\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
3	$\text{CH}_2\text{Cl-CO-CHCl-}$	1,64	/1,52/	1,70	1,17	$\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$
4	$\text{CHCl}_2\text{-CO-CHO-}$	1,72	/1,66/	1,79	1,26	$\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{-CHCl-}$
5	$\text{CCl}_3\text{-CO-CHCl-}$	1,85	/1,88/	1,86	1,33	$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-}$
6	$\text{CH}_3\text{-CO-CCl}_2\text{-}$	2,17	2,33	-	1,91	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-}$
7	$\text{CH}_2\text{Cl-CO-CCl}_2\text{-}$	2,26	/2,56/	2,55	2,02	$\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-}$
8	$\text{CHCl}_2\text{-CO-CCl}_2\text{-}$	2,30	/2,65/	2,63	2,10	$\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-}$
9	$\text{CCl}_3\text{-CO-CCl}_2\text{-}$	2,48	/2,96/	2,69	2,16	$\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-}$

В таблице помещены также σ_Y^* , вычисленные аналогично σ^* для заместителей Y в углеводородных аналогах хлорбутанов, т.е. в соединениях, получающихся при замене группы CO на CH_2 . Эти σ_Y^* хорошо коррелируют с химическими сдвигами 1-CH_3 хлорбутанов по линейному уравнению *

* Корреляция /2/ не имеет прямого физического смысла: ее следует рассматривать, как вспомогательное доказательство приведенных в тексте выводов.

$$\sigma_Y^* = 1,57 \delta_{\text{CH}_3} - 1,52, \quad r = 0,995 \quad /2/$$

Наличие корреляций /1/ и /2/, представляемых почти параллельными прямыми, показывает, что вклад карбонильной группы в индукционную константу примерно одинаков во всех хлорбутанонах. Очевидно этот вклад можно включить в виде равенности между индукционными константами хлорбутанонов и их углеводородных аналогов, т.е. как $\sigma_X^* - \sigma_Y^*$. Для соединений 1 и 6 /табл.1/, для которых σ_X^* достоверны, этот вклад можно подсчитать: он равен, соответственно, 0,64 и 0,42, так что можно принять среднюю величину 0,53. Прибавляя вклад CO равный 0,53 к остальным σ_Y^* получаем $\sigma_{\text{выч}}^*$ /см. таблицу/ - вычисленные индукционные константы для заместителя X в хлорбутанонах. Они хорошо согласуются с σ_X^* , полученными из ур./1/ по измеренным химическим сдвигам δ_{CH_3} . Такой ряд совпадений, по-видимому, свидетельствует о правильности проведенных расчетов и принятых при этом допущений.

Литература

1. И.Г.Хаскин, И.В.Мигайчук, Б.А.Геллер, Л.К.Скрунц.
ЖОХ..... 1976 (в печати)
2. Д.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд.Ростовского Ун-та, 1966, стр.319
3. R.O.Kap, J.Am.Chem.Soc., 86, 5180 (1964)
4. High resolution NMR spectra catalog, Varian, 1962-88, I, II

УДК 547.68:541.8:546.212:543.87
ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И ГИДРОФОВНОСТИ
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Р. Краснощекова, М. Губергриц

Институт химии АН ЭССР, г. Таллин, Эст. ССР

Поступило 28 октября 1976 г.

Установлены корреляционные зависимости между экспериментальными значениями гидрофобности ряда ПАУ и квантово-химическими характеристиками F_r^{max} , L_r^{min} и полярными константами Стрейтвизера σ_r . Полученные закономерности использованы для расчета растворимостей в воде ПАУ, определение которых затруднено.

В ряде работ показано, что канцерогенность полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) тесно связана с их реакционной способностью /1,2/, однако корреляционной зависимости между ними до сих пор установить не удалось.

Реакционная способность углеводорода, как известно, зависит от его структуры и среды, в которой происходит химическая реакция. Как показано в /3/, существует хорошая корреляция между некоторыми квантово-химическими индексами реакционной способности, характеризующими заместитель, и экспериментальными величинами, полученными для многоядерных бензоидных систем, как например, константами скоростей реакций при электрофильном замещении в кольце, нуклеофильном замещении (S_{N1} и S_{N2}) в боковой цепи, энтропиями активации и др. С помощью эмпирической константы, оценивающей энергию гидрофобной связи заместителя, и σ -константы Гаммета, авторам /4/ удалось получить корреляционную зависимость между физиологической активностью и химической структурой ряда углеводородов. Взаимосвязь реакционной способности ПАУ со средой, в которой происходят химические превращения ПАУ, достаточно полно освещена в ряде работ

/5;6/. В то же время влияние среды очень существенно и при метаболических превращениях канцерогена, где важную роль играет также физический процесс его распределения между различными жидкостями. Изучение перехода бенз/а/пирена из живых дрожжевых клеток доноров в клетки реципиентов позволило авторам /7/ сделать вывод, что таковой возможен лишь при непосредственном контакте клеток через систему липидных структур. Однако такая однозначность выводов кажется преждевременной, поскольку, как это следует из представленных результатов эксперимента, канцероген аккумулируется клеткой и из водного раствора, а относительно низкий процент перешедшего в реципиент таким образом бенз/а/пирена объясняется его низкой растворимостью в воде. Следовательно, поступление канцерогена в клетку находится в тесной зависимости от его растворимости в окружающей клетку среде, что хорошо согласуется и с последними теориями канцерогенеза /8/.

Таким образом, как следует из вышесказанного, при метаболических превращениях канцерогена в силу вступает фактор растворимости ПАУ, и прежде всего, его гидрофобность, так как около двух третей общей массы организма человека составляет вода. Единственная попытка связать физиологическую активность ПАУ с их растворимостью в воде предпринята Р.Франке /9/. Существующая взаимосвязь наглядно показана автором на примере некоторых представителей ПАУ. Укажем лишь, что выводы сделаны на основании использования данных о растворимости ПАУ в воде, полученных, на наш взгляд, с помощью недостаточно точной методики /10/.

Предметом настоящего сообщения является исследование взаимосвязи между растворимостью в воде (гидрофобностью) ряда ПАУ и их реакционной способностью.

В качестве показателей реакционной способности ПАУ выбраны квантовохимические характеристики: F_i^{max} (индекс свободной валентности), L_i^{min} (энергии локализации в радикальных реакциях), а также эмпирическая шкала полярных констант ϵ_r , разработанная Стрейтвизером /11/ по следующему принципу: приняв в качестве стандартной серии

реакции протонирования многоядерных углеводородов в безводной фтористоводородной кислоте, по аналогии с уравнением Гаммета было получено

$$\lg K/K_0 = \sigma_r \rho'$$

Здесь K и K_0 — соответственно константы скорости данной реакции по наиболее активному положению r изучаемого соединения и по альфа-положению нафталина, выбранного в качестве стандарта; постулировано, что $\rho' = 1$. Таким образом,

σ_r характеризует значения электронных плотностей в r положении ароматического углеводорода. Стрейтвизером показано, что σ_r линейно связаны с величинами свободных валентностей, атом-атомных поляризуемостей, локализационными энергиями и с рядом других хорошо апробированных индексов реакционной способности, определяемых в методе ЛКАОМО.

Объектом исследования служил ряд ПАУ, представленный в таблице I. Методика определения растворимости ПАУ в воде при 25°C была следующей. 1 мл раствора ПАУ в ацетоне ($C = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) распределялся по дну и стенкам круглодонной колбы (реактора), емкостью в 1000 мл, ацетон упаривался при слабом нагревании. К сухому остатку добавлялось 500 мл воды, и с помощью магнитной мешалки смесь ПАУ с водой перемешивалась в течение 6 часов; раствор отстаивался около 16–13 часов; для исследования отбирался его верхний слой (около 300 мл).

Во избежание попадания суспендированных частиц ПАУ отобранный раствор центрифугировался двукратно в поле тяготения 7000 г.

Экстракция ПАУ из воды бензолом (или хлороформом) проводилась из 60–70 мл процентрифугированного раствора. После упаривания растворителя ПАУ подвергался дополнительной очистке с помощью тонкослойного хроматографического разделения на окиси алюминия. Концентрация ПАУ определялась по квазилинейчатому спектру люминесценции аналогично /12/.

Растворимость ПАУ определялась в дистиллированной и в соленой (модели морской) воде. Как известно /13/, жидкости тела наземных животных и человека по составу солей и их относительному содержанию близки к морской

воде. Минеральные соли обладают специфическим действием на определенные клеточные функции, а такие играют важную роль в поддержании осмотических отношений между клеткой и окружающей её средой. В этой связи нам представлялось существенным выяснение их влияния на растворимость в воде канцерогена. Результаты эксперимента сведены в таблицу I.

Значения F_r^{max} , L_r^{min} и большинство σ_r заимствованы из /II/; недостающие σ_r взяты из /I/ или оценены по K_2 из корреляционных уравнений, представленных там же. Выбор вышеуказанных характеристик реакционной способности проведен по наиболее активному положению r в молекуле.

В результате получены следующие корреляционные уравнения:

$$- \lg S = 0,4907 \sigma_r + 4,0712 ; \quad (1)$$

$$(n=10; r = 0,960; s = 0,640)$$

$$- \lg S' = 0,4861 \sigma_r + 4,0639 ; \quad (2)$$

$$(n = 9; r = 0,967; s = 0,533)$$

$$- \lg S = -13,7110 L_r^{min} + 36,2619 ; \quad (3)$$

$$(n = 8; r = 0,948; s = 0,734)$$

$$- \lg S = 56,7896 F_r^{max} - 21,0728 ; \quad (4)$$

$$(n = 8; r = 0,881; s = 1,090)$$

Корреляция выполнена методом наименьших квадратов на ЭВМ VIDEOТОН IOIO B.

(S и S' - растворимость ПАУ соответственно в дистиллированной и соленой воде, моль/л).

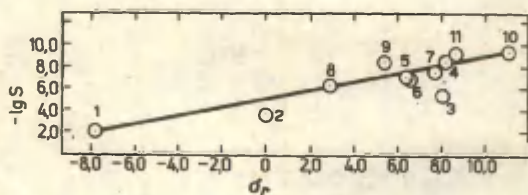


Рис. I.
Зависимость гидрофобности ПАУ от величин σ_r -констант Стрейтвизера. Нумерация точек по табл. I.

Таблица I

Характеристика исследуемых полициклических ароматических углеводородов

№	ПАУ	r	b _r	F _r ^{max}	L _r ^{min}	Растворимость, моль/л	
						Дистиллято- ванная вода	Соленая вода
I	Бензол	I	-7,8	0,399	2,54	1,3 10 ⁻²	1,3 10 ⁻²
2	Нафталин	I	0	0,453	2,30	2,3 10 ⁻⁴	-
3	Антрацен	9	8,1	0,520	2,01	3,8 10 ⁻⁷	1,1 10 ⁻⁶
4	Бенз/а/антрацен	7, 12	8,2 ^a	0,514	2,05	3,9 10 ⁻⁹	2,8 10 ⁻⁹
5	Дибенз/а,с/антрацен	5	6,4 ^a	0,499 ^a	2,12 ^a	8,2 10 ⁻⁸	1,0 10 ⁻⁷
6	Дибенз/а,н/антрацен	7	6,5	0,498	2,13	1,1 10 ⁻⁷	7,6 10 ⁻⁸
7	Дибенз/а,г/антрацен	7	7,7 ^a	0,510 ^a	2,08 ^a	3,1 10 ⁻⁸	3,8 10 ⁻⁸
8	Пирен	I	2,9 ^a	0,468	2,19	4,7 10 ⁻⁷	3,9 10 ⁻⁷
9	Бенз/е/пирен	б	5,4 ^б	-	-	3,9 10 ⁻⁹	7,3 10 ⁻⁹
10	Бенз/а/пирен	б	11,1	0,530	1,96	4,4 10 ⁻¹⁰	5,2 10 ⁻¹⁰
II	Бенз/9 ^{h,i} /перилен	-	8,6 ^б	-	-	6,5 10 ⁻¹⁰	7,6 10 ⁻¹⁰

а - из /I/; б - рассчитано по K₂ из /I/

Таблица 2

Результаты расчета растворимости ПАУ в воде

ПАУ	Растворимость в воде, моль/д						Из литературы /Ю/
	F_r^{max}	L_r^{min}	σ_r	по F_r^{max}	по L_r^{min}	по σ_r	
Фенантрен	0,452	2,30	0,5	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$
Хризен	0,457	2,25	2,6	$13 \cdot 10^{-6}$	$40 \cdot 10^{-7}$	$45 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$
Трифенилен	0,439	2,38	-0,8	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Флуорантен	-	-	1,8	-	-	II 10^{-6}	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Перилен	0,474	2,14	8,4	$14 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
Коронен	0,449	2,31	1,7	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	-
Антрацен	0,531	1,93	10,0	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$0,15 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	-
Тетрацен	0,580	1,93	9,8	$0,9 \cdot 10^{-9}$	$0,15 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$4,3 \cdot 10^{-9}$

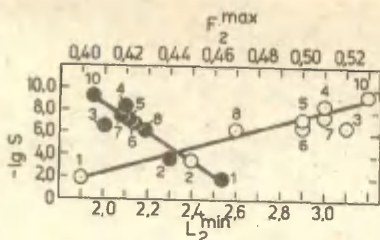


Рис.2

Зависимость гидрофобности ПАУ от индексов свободной валентности и энергии локализации. Нумерация точек по табл. I

Следует отметить, что антрацен выпал из корреляций (рис. I, 2). Выяснение причины этого явления выходит за рамки данного сообщения.

Полученные зависимости (I-4) свидетельствуют о том, что гидрофобность ПАУ является функцией их реакционной способности, а следовательно, и их структуры. Последняя, как указано выше, тесно связана с канцерогенностью ПАУ, что позволяет предположить о существовании взаимосвязи между гидрофобностью и канцерогенностью ПАУ.

Сопоставление экспериментальных данных для пресной и соленой воды (табл. I) свидетельствует об их хорошем совпадении ($r = 0,995$).

Незначительные различия в уравнениях (I) и (2) подтверждают отсутствие какого-либо существенного влияния минеральных солей на растворимость в воде ПАУ, а потому закономерности, установленные для их растворов в дистиллированной воде можно использовать и для объяснения процессов, происходящих в физиологическом растворе клетки (0,9% р-р NaCl).

Использование уравнений (I-4) сделало возможным расчет растворимости в воде ПАУ, экспериментальное определение для которых затруднено. Удовлетворительное совпадение полученных нами значений с имеющимися для некоторых ПАУ в литературе свидетельствует о правомочности таких расчетов (таблица 2).

В заключение авторы выражают свою признательность У. Кирсо за ценные советы и помощь при обработке полученных результатов.

Литература

1. Л. Паальме, А. Туулметс, У. Кирсо, М. Губергриц.
Реакционная способность органических соединений.
XI, вып. 2 (40), 1974, 313.
2. Л. П. Паальме, У. Э. Кирсо, Т. И. Кару, М. Я. Губергриц.
Вопросы онкологии, XXI, № 10, 1975, 56.
3. Р. Заградник, Я. Коутецкий. Сб. Корреляц. уравн. в орг.
химии, I, Тарту, 1962, 82.
4. T. Fujita. J. of Medicinal Chemistry, 9, N 6, 1966, 797.
5. Лиа Паальме, М. Губергриц. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20,
№ 2, 1971, 127; 22, № 4, 1973, 317.
6. Анника Лопп, Лиа Паальме, М. Губергриц.
Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 25, № 1, 1976, 22.
7. М. Н. Мейсель, Г. А. Медведева, Н. А. Помодникова,
Г. Е. Федосеева. Микробиология, X Ш, вып. 2, 1974, 373.
8. D. W. Jones, R. S. Matthews. Progr. Med. Chem., 10, 1974, 159.
9. R. Franke. Chem. Biol. Interactions, 6, 1, 1973.
10. W. W. Davis, M. E. Krahl, J. H. A. Glowes. J. Amer. Chem. Soc.,
64, N 1, 1942, 108.
11. Э. Стрейтвизер. Теория молекулярных орбит для химиков-
органиков, "Мир", М., 1965, 435 с.
12. Г. Е. Федосеева, А. Я. Хесина. Журнал прикладной спектроскопии, 9,
вып. 2, 1968, 282.
13. К. Вилли, В. Детье. Биология, "Мир", М., 1975, 821 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АЛКИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КАТИОНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ.

В.В.Тахистов, Д.А.Пономарев, Д.Д.Сергеев, О.С.Соколова,
В.М.Орлов.

Ленинградский государственный университет имени А.А.Жданова. 199004, Ленинград, Средний пр.41

Институт молекулярной биологии АН СССР

Поступило 4 ноября 1976 г.

В настоящей работе определены методом фотоионизации потенциалы ионизации и потенциалы появления иона $[M-Cl]^+$ в серии соединений $R_1R_2C_6H_4CH_2Cl$, где $R_1=H$, $R_2=p$ - и m - CH_3 , $(CH_3)_3C$, p - $(C_2H_5)_2C$, $R_1=R_2=m$ - CH_3 , m - $(CH_3)_3C$ и в серии $RC\equiv CCH_2Cl$ где $R=H$, CH_3 , $(CH_3)_3C$. Установлено, что в обеих сериях потенциалы ионизации изменяются в индуктивном порядке, потенциалы появления $[M-Cl]^+$ в замещенных бензилхлоридах располагаются в порядке Бейкера-Натана, а в пропаргилхлоридах — в индуктивном порядке. Полученные данные интерпретированы в понятиях препятствия проявлению сопряжения бензольного кольца с карбокатионным центром при наличии объемистой группы в пара- или мета-положениях. Сделано предположение об отсутствии или незначительной роли $S-H$ и $S-C$ -гиперконъюгации при ионизации и фрагментации изученных систем в отсутствии сольватационных эффектов. Общий характер сделанных выводов подтвержден изучением потенциалов ионизации и потенциалов появления $[M-OCH_3]^+$ в серии p - $RC_6H_4COOCH_3$ ($R=CH_3$, $(CH_3)_3C$, $(CH_3)_3CCH_2$) и

мы имеем при всех R один и тот же "реакционный" центр. ПП иона $[M-Cl]^+$ должен уменьшаться при увеличении способности π -системы совместно с заместителем R делокализовать положительный заряд. Используемая далее величина разности $\Delta = \text{ПП} - \text{ПИ}$ представляет собой фактически энергию активации процесса образования иона $[M-Cl]^+$ из M^+ , так как энергия активации обратного процесса должна быть близка к 0 /5/. Роль возможного кинетического сдвига в изучаемой системе сведена к минимуму, так как во-первых, рассматривается простой разрыв связи, а не перегруппировочный процесс, и во-вторых, в интерпретации используются величины Δ , нивелирующие практически полностью этот сдвиг, значения которого должны быть очень близки в однотипных соединениях.

Таблица I

Потенциалы ионизации алкилзамещенных бензил- и пропаргилхлоридов (в эв).

Соединение	ПИ
$C_6H_5CH_2Cl$ (I) /6/	9.14 ± 0.01
$n-C_6H_4CH_2Cl$ (II)	8.79 ± 0.03
$m-C_6H_4CH_2Cl$ (III)	8.82 ± 0.03
$n-Me_3C-C_6H_4CH_2Cl$ (IV)	8.60 ± 0.03
$m-Me_3C-C_6H_4CH_2Cl$ (V)	8.71 ± 0.03
$n-Et_3C-C_6H_4CH_2Cl$ (VI)	8.47 ± 0.03
3,5- $Me_2C_6H_3CH_2Cl$ (VII)	8.63 ± 0.03
3,5- $(Me_3C)_2C_6H_3CH_2Cl$ (VIII)	8.29 ± 0.03
$HC \equiv C-CH_2Cl$ (IX)	10.69 ± 0.03
$CH_3-C \equiv C-CH_2Cl$ (X)	9.93 ± 0.03
$Me_3C-C \equiv C-CH_2Cl$ (XI)	9.54 ± 0.03

Сравнение представленных в таблице I данных показывает, что как и ожидалось, введение алкильных групп понижает ПИ по сравнению с незамещенным бензилхлоридом (I) или пропаргилхлоридом (IX). По своему влиянию на ПИ алкильные заместители располагаются строго в индуктивном порядке в обеих сериях. Например, для бензилхлоридов ПИ падает в ряду $n-C_6H_5 > n-Me_3C > p-Et_3C$ и в ряду $m-C_6H_4 > m-Me_3C$,

а также при введении нескольких алкильных групп. Следовательно, эффект Бэйкера-Натана отсутствует и эффект гиперконъюгации не проявляется.

Сравнение Π иона $[M-Cl]^+$ и Δ для соединений I-У показывает, что введение алкильной группы понижает как Π так и Δ , указывая на повышение стабилизации карбкатиона $[M-Cl]^+$:

Соединение	$\Pi[M-C\ell]^+$	$\Delta = \Pi - \Pi$
$C_6H_5CH_2Cl$	10,16	1,02
$p-CH_3C_6H_4CH_2Cl$	9,46	0,67
$p-Me_3CC_6H_4CH_2Cl$	9,58	0,98
$m-CH_3C_6H_4CH_2Cl$	10,20	1,38
$m-Me_3CC_6H_4CH_2Cl$	10,55	1,84

Однако, оказалось, что стабилизация бензильного^{х)} катиона осуществляется лучше $p-CH_3$ чем $p-Me_3C-$ группой ($\Delta = 0,67$ и $0,98$ эВ соответственно), что соответствует порядку Бейкера-Натана и концепции гиперконъюгации. Вместе с тем, для мета-изомеров (соединения IУ и У), где вклад гиперконъюгации должен быть мал или вообще отсутствовать, наблюдаются еще большие различия в стабилизации бензильного катиона между CH_3- и Me_3C- группами в пользу первой. Образование иона при $R = m-Me_3C$ становится крайне невыгодной по сравнению с незамещенным бензилхлоридом. Таким образом, отсутствие гиперконъюгации C-H связей у Me_3C- группы не может быть ответственно за уменьшение стабилизации $C_6H_4CH_2^+$ при переходе от CH_3 к Me_3C как в мета- так и в пара-изомерах.

Для объяснения только что приведенных фактов мы делаем предположение о том, что причина наблюдаемых эффектов состоит в стерическом взаимодействии объемистой алкильной группы с орто-водородами ароматического кольца в результате чего происходит некоторое уменьшение перекрывания орбиталей π -электронов внутри кольца или уменьшение перекрывания орбиталей π -электронов кольца с вакантными орбиталями σ -C-атома. Взаимодействие Me_3C -группы, орто-водородов и группы

х) Различие в Π для мета- и пара-изомеров, особенно для I и IУ указывает на бензильную, а не тропилевую структуру иона $[M-Cl]^+$ *ММ*.

CH_2Cl должно сильнее сказываться в мета-изомере, что мы и наблюдаем.

Для подтверждения наших предположений мы изучили ионизацию серии пропаргилхлоридов IX-XI:

	$\text{III}[\text{M}-\text{Cl}]^+$	$\Delta = \text{III}-\text{III}$
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{Cl}$ (IX)	10,85	0,16
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{Cl}$ (X)	10,40	0,47
$\text{Me}_3\text{CC} \equiv \text{CCH}_2\text{Cl}$ (XI)	9,57	0,03

Эффект гиперконъюгации - имея в виду больший электрофильный характер этильной по сравнению с C_6H_5 -группой - должен бы шире проявить себя именно при образовании пропаргилкатионов. Кроме того, в газовой фазе "жесткость" карбокатионного центра повышается и роль гиперконъюгации в отсутствие возможности стабилизации карбокатиона растворителем тоже повышается.

Для замещенных пропаргилхлоридов как и в ароматической серии наблюдается понижение III от IX к X и XI. Однако, в этом случае III иона $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ и Δ оказались для Me_3C меньше, чем для CH_3 , то - есть, в отличие от ароматической системы, наблюдается индуктивный порядок влияния групп. Большая стабильность $\text{Me}_3\text{CC} \equiv \text{CCH}_2^+$ по сравнению с $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_2^+$ (или меньшая прочность связи в первом случае) указывает на отсутствие или на незначительный вклад гиперконъюгации C-H-связей. Замена CH_3 на Me_3C в пропаргилхлориде в отличие от такой же замены в бензилхлориде не создает серьезных дополнительных стерических эффектов, что подтверждает высказанное выше предположение о помехах проявлению стабилизации карбокатиона со стороны бензольного кольца (но не $-\text{C} \equiv \text{C}$ -группы), если к последнему присоединен объемистый заместитель.

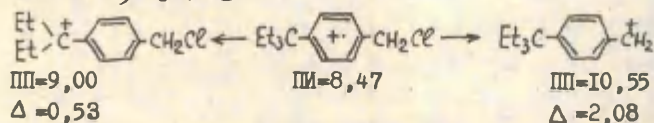
Дальнейшее подтверждение высказанному положению находится в изменении значений III иона $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ и Δ в представленных ниже системах:

	III [M-Cl] ⁺	Δ = III-III
3,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Cl	10,67	2,04
3,5-(Me ₃ C) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Cl	10,70	2,41

Ранее указывалось, что введение одной Me₃C-группы в мета-положение бензилхлорида делает невыгодным разрыв связи C-Cl. Введение же второй Me₃C-группы еще более дестабилизирует катион [M-Cl]⁺, при этом III иона [M-Cl]⁺ в УШ на 0,54 эВ больше чем у (I), а Δ - на 1,39 эВ. Это неудивительно, так как введение второй Me₃C-группы еще сильнее увеличивает стерические взаимодействия групп Me₃C и CH₂Cl и H-атомов кольца. Интересно, что даже введение второй CH₃-группы в мета-положение повышает III [M-Cl]⁺ и Δ.

Имеется указание Дьюара /3/ о том, что изменения в пространственном положении алкильных групп могут влиять на конфигурацию и, следовательно, электронные свойства связанного с алкильной группой ароматического кольца. На сравнительно легкую деформацию ароматического кольца указывалось в работах /9/.

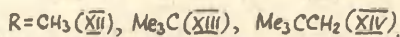
Наконец, для окончательного подтверждения предположения о роли некоторого нарушения сопряжения в бензольном кольце при введении объемистой группы или препятствии смещения электронной плотности на α-углеродный атом по требованию электрофильного центра мы изучили процессы фрагментации p-Et₃CC₆H₄CH₂Cl:



Исходя из концепции C-H-гиперконъюгации можно было ожидать, что III иона [M-Cl]⁺ и Δ будут приблизительно равны или даже меньше (с учетом индуктивного эффекта Et₃C-группы), чем для p-Me₃CC₆H₄CH₂Cl. Подчеркнем, что если существенна роль C-C-гиперконъюгации, то она должна быть приблизительно одинакова у Me₃C- и Et₃C-групп (равное число α-C-C-связей). Оказалось, что при замене Me₃C на Et₃C III иона [M-Cl]⁺ резко возрастает (на 0,97 эВ), а в сравнении с (I) III уве-

личивается (на 0,39эВ). Таким образом введение "донорной" Et_3C -группы не увеличивает, а уменьшает энергетическую выгодность образования бензильного катиона. Объяснение этому можно дать лишь на основе предложенной выше концепции, так как очевидно увеличение стерических взаимодействий заместителя с орто-Н-атомами кольца при замене Me_3C на Et_3C . Интересно, что III-иона $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ в рассматриваемом соединении составляет 9,00 эВ (а Δ - всего 0,53 эВ), т.е. оказывается более выгодным разрыв, казалось, более прочной С-С-, чем С-Сl-связи, более выгодным удаление донорной (C_2H_5) чем акцепторной (Cl) группы. Снятие напряжения в исходном M^+ при распаде столь объемистой группы как $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}$ с отщеплением C_2H_5 и образование иона $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ в котором бензольное кольцо способно в полной мере проявить свои донорные свойства является причиной появления наблюдаемых значений III ионов $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ и $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

Для установления общего характера выведенных закономерностей, мы изучили процесса ионизации и фрагментации $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ и $\text{RC}\equiv\text{CCOCH}_3$. Например:



Оказалось, что III иона $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ изменяется так же, как и в серии бензилхлоридов, т.е. образование $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ при $\text{R}=\text{CH}_3$ энергетически выгоднее чем при $\text{R}=\text{Me}_3\text{C}$ (табл.2). III и Δ также резко повышается при замене CH_3 на другой объемистый заместитель Me_3CCH_2 . Напротив, в серии $\text{RC}\equiv\text{CCOCH}_3$ где $\text{R}=\text{CH}_3$ (XV) и Me_3C (XVI) значения III иона $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ и Δ располагаются - как и в серии пропаргилхлоридов - в индуктивном порядке. Таким образом, можно сделать вывод о достаточно общем характере выявленных нами закономерностей, связанных с ролью объемистых групп в препятствии стабилизации карбокатионного центра со стороны ароматической системы.

Таблица 2

Потенциалы ионизации $RC_6H_4COOCH_3$ и $RC\equiv CCOOCH_3$
и потенциалы появления ионов $[M-OCH_3]^+$ (в эВ).

Соединение	ПИ	ПП	Δ
ХП	8,88	10,07	1,19
ХШ	8,67	10,2 ^х)	1,53
ХIV	8,78	10,72	1,94
ХУ	9,79	10,30	0,51
ХVI	9,64	9,69	0,05

Таким образом полученные данные по энергетике образования бензильных и бензоильных карбокатионов и их ацетиленовых аналогов в отсутствии сольватационных эффектов свидетельствуют а) об отсутствии или незначительной роли С-Н-гиперконъюгации, б) о существенной роли стерических эффектов, препятствующих проявлению последней донорных свойств, необходимых для стабилизации карбокатионного центра, в) о том что понижение ПИ при введении все более объемистых групп CH_3 , Me_2C и Et_3C возможно объясняется не только (и не столько) чисто индуктивным положительным эффектом алкильных групп в стабилизации карбокатиона, а в повышающейся роли некоторого снятия напряжения при переходе от бензольной к циклогексадиеновой системе в процессе ионизации:

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования были синтезированы по общепринятым методикам. Измерения ПИ и ПП соединений I-У, УП-ХI выполнены на фотоионизационном масс-спектрометре МХ-1311 /10/, и соединений УI и ХП-ХVI на модифицированном масс-спектрометре МС-1302 /11/.

х) Из-за малой интенсивности $[M-OCH_3]^+$ определен лишь нижний предел ПП.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.W.Baker, Hyperconjugation, Oxford, 1952.
2. W.M.Schubert, J.M.Craven, R.G.Minton, R.B.Murphy, Tetrahedron, 5, 194 (1959).
3. A.Himoe, L.Stok, J.Am.Chem.Soc., 91, 1452(1969); R.A.Clement, J.N.Naghizadeh, M.R.Rise, J.Am.Chem.Soc., 82, 2449(1960); A.Burawoy, E.Spinner, J.Chem.Soc., 1954, 3752.
4. A.D.Baker, D.P.May, D.W.Turner, J.Chem.Soc., 1968B, 22.
5. A.G.Harrison in "Topics in Organic Mass-Spectrometry", A.L.Burlingame ed., N. - Y., 1970, p.121.
6. Д.А.Пономарев, В.В.Тахистов, М.Е.Акопян, Д.Л.Сергеев, ЖОрХ, 10, 403 (1974).
7. J.Tait, T.Shannon, A.Harrison, J.Am.Chem.Soc., 84, 4 (1962).
8. М.Дъвар "Сверхсопряжение", Мир, М 1965, стр.154.
9. N.L.Allinger, L.A.Freiberg, R.R.Hermann, M.A.Miller, J.Am.Chem.Soc., 85, 1171(1963); C.J.Brown, J.Chem.Soc., 1953, 3265.
10. М.Е.Акопян, Ф.И.Вилесов, М.Ф.Комаров, В.А.Павленко, В.К.Потапов, Химия высоких энергий, 3, 483 (1969).
11. V.M.Orlov, Ya.M.Varshavsky, A.J.Miroshnikov, Org.Mass.Spectrom. 9, 801(1974).

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫХ ГРУПП
НА СТАБИЛЬНОСТЬ КАТИОНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В.В.Тахистов, О.С.Соколова, В.М.Орлов, А.Н.Смирнов

Ленинградский Государственный университет им.А.А.Жданова
Институт молекулярной биологии АН СССР (г.Москва)

199004, Ленинград, Средний пр., д.41/43

Поступило 4 ноября 1976 г.

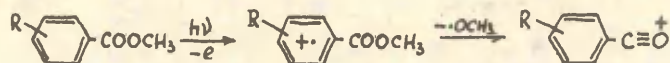
Синтезирована серия метиловых эфиров замещенных бензойных кислот $R-C_6H_4COOCH_3$, где $R = m-$ и $p-$ CF_3 , C_2F_5 , $CF_3CF_2CF_2$, $(CF_3)_3C$, $(CF_3)_3CCH_2$; $n-(CF_3)_2CF$, FCH_2 , $CF_3CF_2CF_2CH_2$, CF_3CO ; $m-CF_3CH_2$. Определены потенциалы ионизации и потенциалы появления иона $[M-OCH_3]^+$ методом фотоионизации. Установлено, что ПИ $n-R-C_6H_4COOCH_3$ ($R = CF_3$, C_2F_5 , $CF_3CF_2CF_2$, $(CF_3)_2CF$, $(CF_3)_3C$, CF_3CO) меняются незначительно (в пределах 0,11 эВ). Показано, что ПП иона $[M-OCH_3]^+$ изменяются в сложной зависимости от электронных и стерических эффектов заместителей. Полученные данные не подтверждают существенного вклада эффекта обратной гиперконъюгации фтора и действия механизма $p-\pi$ -взаимодействия.

Сравнительное изучение влияния перфторалкильных групп на стабильность катионов в отсутствие сольватационных эффектов представляет несомненный интерес ввиду: во-первых, интенсивного изучения физических и химических свойств фторорганических соединений, приобретающих все большее практическое значение и, во-вторых, отсутствия достаточно убедительного объяснения часто необычного влияния этих групп на реакционную способность соединений, включающих

перфторалкильные группы. Для объяснения такого влияния различными авторами использованы самые разнообразные концепции: обратная гиперконъюгация фтора [1], механизм $p - \pi$ - взаимодействия [2], модель π -индуктивного эффекта [3], эффект поля [4]. Кроме того, отмечено значение сольватации фторсодержащих групп [5], [6].

Среди большого числа работ, посвященных влиянию фторсодержащих заместителей, лишь в некоторых [4] проведено систематическое изучение влияния перфторалкильных групп CF_3 , C_2F_5 , $(CF_3)_2CF$, $(CF_3)_3C$ на реакционную способность соединений, включающих эти группы. Причем следует отметить, что при сравнении с "обычными" заместителями, как правило, исследуются соединения, содержащие CF_3 - группу. Такое "невнимание" к другим R_f объясняется прежде всего трудностями синтеза объектов целой реакционной серии с заместителями C_2F_5 , $(CF_3)_2CF$ и особенно $(CF_3)_3C$, а также R_fCH_2 (где $R_f = CF_3, C_3F_7, C_4F_9$).

Был изучен процесс образования под действием фотонов молекулярных ($[R C_6H_4COOCH_3]^+$) и осколочных ($[M-OCH_3]^+$) ионов, т.е. определялись потенциалы ионизации (ПИ) нейтральных молекул и потенциалы появления (ПП) иона $[M-OCH_3]^+$ (значения ПИ и ПП приведены в таблице):



Предварительно - на основании изучения масс-спектров - было показано, что для большинства метилбензоатов, содержащих R_f , R_fCH_2 (кроме $(CF_3)_3CCH_2$), FCH_2 , процесс образования $[M - OCH_3]^+$ подавляет все другие процессы, указывая на исключительную энергетическую выгодность его образования.

Очевидно, легкость удаления e из нейтральной молекулы объясняется стабилизацией образующегося молекулярного иона со стороны заместителя R . Оказалось, что значения ПИ соединений I - VI, содержащих столь различные группы, как

Т а б л и ц а

Потенциалы ионизации (ПИ) и потенциалы появления (ПП) иона $[M-OCH_3]^+$ соединений типа $R C_6H_4COOCH_3$ (в эВ)

№	R	ПИ	ПП	ПП-ПИ
I	<i>n</i> -CF ₃	9,55	10,86	1,31
II	<i>n</i> -C ₂ F ₅	9,66	10,62	0,96
III	<i>n</i> -CF ₃ CF ₂ CF ₂	9,59	-	-
IV	<i>n</i> -(CF ₃) ₂ CF	9,60	10,99	1,39
V	<i>n</i> -(CF ₃) ₃ C	9,54	10,70	1,16
VI	<i>n</i> -CF ₃ CO	9,64	-	-
VII	<i>и</i> -CF ₃	9,60	10,51	0,91
VIII	<i>и</i> -C ₂ F ₅	9,67	10,67	1,00
IX	<i>и</i> -CF ₃ CF ₂ CF ₂	9,63	10,43	0,80
X	<i>и</i> -(CF ₃) ₃ C	9,51	10,92	1,41
XI	<i>n</i> -CH ₂ F	9,09	10,41	1,32
XII	<i>и</i> -CF ₃ CH ₂	9,26	10,71	1,45
XIII	<i>n</i> -CF ₃ (CF ₂) ₂ CH ₂	9,38	10,90	1,52
XIV	<i>n</i> -(CF ₃) ₃ CCH ₂	9,20	10,97	1,77
XV	<i>и</i> -(CF ₃) ₃ CCH ₂	9,20	10,71	1,51

n-CF₃, C₂F₅, CF₃CF₂CF₂, (CF₃)₂CF, (CF₃)₃C и CF₃CO укладываются в очень узкий диапазон от 9,55 до 9,66 эВ (т.е. 0,11 эВ*). Это могло бы быть объяснено близостью или даже

*/ Интересно, что частоты поглощения C = O-группы в ИК-спектрах рассматриваемых соединений практически не меняются (диапазон 1730-1735 см⁻¹).

совпадением значений электронных эффектов F- и CF₃-групп, что явилось бы очень важным выводом, учитывая, что он получен на основании изучения процесса, не осложненного сольватационными эффектами. Подтверждением этому, казалось, также служит близость значений ПИ для соединений с R_f-группой, находящейся в мета-положении (диапазон значений 0,16 эВ), и для мета-CF₃CH₂ и (CF₃)₃CCH₂-групп (отличие всего на 0,06 эВ), где R_f-группы отделены от кольца метиленовым мостиком. Однако, значительные различия в ПИ соединений XШ и XIV (на 0,18 эВ) и особенно XI и XII (0,17 эВ)*, в которых эффекты F и CF₃ из-за наличия CH₂-группы должны сближаться, показывают, что приблизительное равенство значений ПИ для ряда CF₃—(CF₃)₃C объясняется не близостью эффектов F — CF₃, а наложением целого ряда противоположных эффектов, меняющихся при замене F на CF₃ в ряду CF₃, C₂F₅, (CF₃)₂CF и (CF₃)₃C.

Это хорошо иллюстрируется изменением значений ПП [M—OCH₃]⁺ и Δ (где Δ = ПП — ПИ) (таблица). Заметим, что Δ фактически равна энергии активации процесса перехода M⁺ → [M—OCH₃]⁺ [7]. Введение атома фтора повышает ПП [M—OCH₃]⁺ для n-R C₆H₄COOCH₃. При переходе от CH₃ к FCH₂ и далее к CF₃ ПП увеличивается от 10,07 эВ до 10,41 эВ и далее 10,86 эВ. Однако Δ для n-R C₆H₄COOCH₃ при R = H, CH₃, FCH₂ (донорные или слабоакцепторные группы) незначительно отличаются от соединений с акцепторными R_f

*/ Нами не был получен ряд соединений, дополняющих всю серию. Например, нет R C₆H₄COOCH₃ с R = n-CF₃CH₂ и m-FCH₂, тогда как есть соединения с R = m-CF₃CH₂ и n-FCH₂. Для рассуждений мы предполагаем, что ПИ (но не ПП осколочных ионов) мета- и пара-изомеров при R = FCH₂ или CF₃CH₂ близки друг к другу, что вытекает как из наших данных по другим R, так и из многочисленных литературных данных по ПИ мета- и пара-изомеров.

т.е. перфторалкильные группы не препятствуют стабилизации бензоилкатиона. Например, Δ для $n\text{-CH}_3$ - 1,19 эВ; $n\text{-C}_2\text{H}_5$ - 1,23 эВ; для $n\text{-FCH}_2$ - 1,32 эВ; $n\text{-CF}_3$ - 1,31 эВ; $n\text{-C}_2\text{F}_5$ - 0,96 эВ; $n\text{-(CF}_3)_3\text{C}$ - 1,16 эВ. Наблюдаемые величины Δ можно объяснить значительным вкладом дополнительной поляризации С-Ф связей под действием жесткого электрофильного центра.

Доказательством существенного вклада дополнительной поляризации С-Ф связей служит сравнение Δ для VIII (1,00 эВ) и для IX (0,80 эВ), имеющей большее число С-Ф связей (самая низкая величина Δ из всех измеренных для разных R). По этой же причине стабилизация $\mu\text{-C}_2\text{F}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{O}^+$ ($\Delta = 1,0$) превосходит таковую для XII ($\Delta = 1,45$ эВ) в силу значительно меньшей способности к поляризации С-Н; чем С-Ф связей, хотя акцепторные свойства C_2F_5 , очевидно, превышают таковые для CF_3CH_2 . Аналогичный эффект наблюдается и при сравнении $\mu\text{-(CF}_3)_3\text{C}$ - и $\mu\text{-(CF}_3)_3\text{CCH}_2$ -групп, и особенно $n\text{-(CF}_3)_3\text{C}$ и $n\text{-(CF}_3)_3\text{CCH}_2$ ($\Delta = 1,16$ и 1,77 эВ соответственно). В последнем этот эффект особенно значителен.

Наиболее четко изменение Π и Δ прослеживается на серии $\mu\text{-R C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$. При переходе от CF_3 к C_2F_5 и далее к $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ наблюдается повышение и Π и Δ , что объясняется как возможным увеличением акцепторных свойств при замене F на CF_3 , так и ростом - по мере возрастания объема группы - стерических препятствий проявлению бензольным кольцом донорных свойств, что показано нами ранее на серии $n\text{-R C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$, где R = CH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$ [8]. Подтверждением этому служит также изменение Π (и Δ) при замене CF_3CH_2 на $(\text{CF}_3)_3\text{CCH}_2$ (10,71 и 10,99 эВ соответственно).

Заметим, что при фрагментации n - и $\mu\text{-(CF}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ под действием электронного удара на долю $[\text{M-OCH}_3]^+$ приходится 53 и 47, 59 и 48, 42 и 34 (в % от полного ионного тока) при 70, 20 и 12 эВ, соответственно, тогда как разрыв С-С связей с образованием $[\text{M-CF}_3]^+$ практически не про-

исходит.

В заключение можно сказать, что картина изменений III оказывается сложной из-за совместного действия индуктивного эффекта, эффекта сопряжения, изменений в стерических требованиях и противоположных им по знаку эффектов поляризуемости под действием электронодефицитного центра.

Что касается C-F-гиперконъюгации, то если она и существует, то в случае образования катионов в отсутствие межмолекулярного взаимодействия она явно перекрывается обратным по знаку эффектом поляризуемости C-F и C-C-связей. Нами не найдено никаких доказательств действия предложенного Шеппардом механизма ρ - π -взаимодействия.

Экспериментальная часть

Синтез изученных соединений описан ранее [9]. Потенциалы ионизации и потенциалы появления иона $[M-OCH_3]^+$ были измерены на модифицированном масс-спектрометре MS-1302 [10].

Л и т е р а т у р а

1. I.D.Roberts, R.L.Webb, E.A.Elhill, J.Am.Chem.Soc., 72,408(1950).
2. W.A.Sheppard, J.Am.Chem.Soc., 87,2410(1965).
3. D.Holtz, Chem.Revs., 71,139(1971).
4. Л.М.Ягупольский, Н.В.Кондратенко, Н.И.Делягина, Б.Л.Дяткин, И.Л.Кнунянц, ЖОрХ, 9, 649 (1973).
5. R.W.Taft, E.Prise, I.R.Fox, I.C.Lewis, K.K.Anderson, G.T.Davis, J.Am.Chem.Soc., 85,709(1963).
6. C.Agani, Bull.Soc.Chim.Fr., 869,1974.
7. A.G.Harrison in "Topics in Organic Mass-Spectrometry", A.L.Burlingame ed., N-Y., 1970, p.121.
8. В.В.Тахистов, Д.А.Пономарев, Ю.Л.Сергеев, О.С.Соколова, В.М.Орлов, Реакц.способн.орг.соед. 13, 4(48), 448 (1976).
9. О.С.Соколова, Тезисы доклада на Всесоюзной Межвузовской конференции молодых ученых, Ленинград, 1976.
10. V.M.Orlov, Ya. M.Varshavsky, A.J.Miroshnikov, Org.Mass. Spectrom, 9,801(1974).

ВЛИЯНИЕ СОЛЕВЫХ ЭФФЕКТОВ НА УФ-СПЕКТРЫ
 НИТРОБЕНЗОЛОВ, ФЕНОЛЯТ-ИОНОВ, НИТРОМЕТАНА,
 АЦЕТОНА И МЕТИЛИДИДА

И.А.Коппель, А.И.Пау, М.М.Карельсон,
 Ю.Б.Коппель

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

Поступило 10 ноября 1976 г.

Исследовано влияние природы и концентрации водных растворов различных электролитов на частоты УФ-максимумов поглощения для серий замещенных нитробензолов, фенолят-ионов, а также метилидида, нитрометана и ацетона.

Установлено, что как абсолютная величина, так и знак солевого эффекта $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ (ν_0 - относится к чистой воде, ν - раствору электролита) зависят от строения исследуемого соединения, содержащего данный хромофор, от типа спектрального перехода (строения хромофора) и от природы добавленного электролита.

Найдено, что для данной комбинации электролита и хромофора величина $\Delta\nu$ приближенно описывается в рамках частных вариантов эмпирического уравнения:

$$\Delta\nu = aI + bM + c \log a_{H_2O}$$

где I - ионная сила раствора, M - молярность электролита, a_{H_2O} - активность воды в растворе электролита, a , b и c - константы.

Изучению влияния природы и концентрации электролитов на кинетику, равновесие и механизм химических реакций, коэффициенты активности растворенных частиц и т.д. посвящено

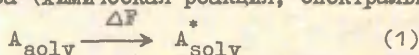
огромное множество работ.

Солевые эффекты на оптические свойства (например, частота и интенсивность максимума поглощения хромофора) исследованы намного менее интенсивно и подробно. Правда, оптическими методами анализа широко пользуются¹⁻³ при исследовании реакций комплексообразования между многовалентными или некоторыми из одновалентных (Ag^+ , Tl^+ и др.) высокополяризуемыми (мягкими) неорганическими катионами и лигандом (типа H_2O , NH_3 , этилендиамина).

При этом образуется, чаще всего, несколько дискретных, оптически различных комплексов. Гораздо менее изучены^{4,5}, однако, относительно слабые взаимодействия между малополяризуемыми (жесткими) катионами (Na^+ , K^+ , NH_4^+ и др.) и слабоосновными органическими лигандами.

Имеются основания предполагать, что влияние концентрации и природы добавок солей на химические свойства растворенных частиц, с одной стороны, и их оптические характеристики, с другой стороны, во многом аналогично.

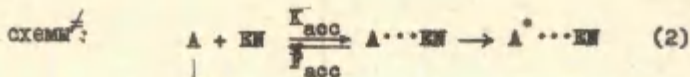
Рассмотрим в качестве примера простую схему обобщенного процесса (химическая реакция, спектральный переход) типа:



При отсутствии специфической сольватации со стороны молекул растворителя и добавок электролита, эффект среды сводится лишь к неспецифической стабилизации исходного и конечного состояний⁶. Интенсивность такого эффекта определяется такими свойствами среды как полярность и поляризуемость. Эффект, вызываемый добавкой электролита, так или иначе является функцией концентрации последнего.

Наличие специфической сольватации A и (или) A^+ добавкой EN^* можно^{6,8}, в общих чертах, передать посредством

⁸Через E и N обозначены электрофильная и нуклеофильная фрагменты молекулы, соответственно. Если E и N заряжены, то в зависимости от условий EN может представлять собой либо ионную пару (напр. Na^+Cl^-), либо свободные ионы.



Обозначим стехиометрические концентрации субстрата A и добавки EN через a_0 и b_0 , и концентрацию комплексов $A \cdots nEN$ через c . Тогда $K_{асс} = c / (a_0 - c) / (b_0 - c)$ и при условии $b_0 \gg a_0$ $c = K_{асс} a_0 b_0 / (K_{асс} b_0 + 1)$ и $a = a_0 / (1 + K_{асс} b_0)$.

При частоте ν_i и оптической длине пути света l см оптическая плотность раствора $D(\nu_i)$, состоящего из субстрата A и комплексов $A \cdots nEN$ равна:

$$D_i(\nu_i) = (\epsilon_A + \epsilon_c K_{асс} b_0) a_0 / (1 + K_{асс} b_0) \quad (3)$$

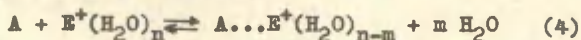
где ϵ_A и ϵ_c - молярные коэффициенты погашения A и $A \cdots nEN$.
Формулы типа (3) применяются широко^{1,10} для анализа образования донорно-акцепторных комплексов различного типа. Случаи применения данного подхода для описания влияния солевых эффектов на оптические свойства органических молекул, однако, довольно редки⁵.

Варьирование концентрации и природы добавок EN (в частном случае - соли) меняет состояние субстрата A (а также и A^*) в растворе либо путем образования дискретных комплексов с EN , либо путем изменения сольватирующих свойств среды (путем изменения специфически сольватирующей способности молекул среды или характеристик ее полярности или поляризуемости).

При наличии нескольких, разных по своей природе добавок EN может иметь место конкуренция между последними за субстрат A . Изменение сольватирующей способности EN также, в принципе, может зависеть от его концентрации: может, например, меняться степень ассоциации сольватирующего A агента EN , как вследствие автоассоциации, так и через сольватационные взаимодействия с молекулами растворителя. Так, в

≠ Анализ влияния специфической сольватации на мономолекулярную химическую реакцию типа (1) в рамках схемы (2) приведен в работах^{8,9}.

случае растворов электролита может произойти ассоциация свободных ионов E^+ и N^- в ионные пары (или диссоциация последних в свободные ионы). Может измениться и характер или интенсивность взаимодействия E^+ (или N^-) с молекулами растворителя (например, воды), принимающего участие в сольватации растворенного вещества, например посредством сольватационных равновесий типа: II



Естественно предположить, что как изменение природы, так и интенсивности взаимодействий добавок EN с растворенным веществом $A(A)$ должны привести к изменению его состояния в растворе (превращение в комплексы типа $A \dots EN$ и т.д.). Это, в свою очередь, должно привести к изменению такой важной характеристики спектрального перехода типа (I) или (2) как его энергия (частота максимума поглощения ν_A хромофорной группы молекулы A). С другой стороны, можно ожидать, что изменение природы (типа) спектрального перехода, в свою очередь, сказывается на характере и интенсивности сольватационных взаимодействий между растворенным веществом и добавками типа EN .

Настоящая работа посвящена изучению влияния концентрации и природы электролита на энергии (частоты) $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов замещенных нитробензолов и фенолят-ионов, а также на $n \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ переходы некоторых простых органических молекул (CH_3NO_2 , $(CH_3)_2CO$ и CH_3I) в воде.

Одновременно изучаются эффекты влияния изменения типа сольватационного центра хромофорной группы и спектрального перехода на величину и направление сдвига $U\Phi$ -максимума поглощения хромофора.

Экспериментальная часть:

$U\Phi$ -спектры изучаемых соединений в водных растворах электролитов записывались на спектрофотометре "Hitachi" - EPS-3T. Концентрации соединений, содержащих хромофорную группу колебались в пределах 6×10^{-5} - 1×10^{-3} моль/л.

Растворы электролита необходимой концентрации приготавливались из их насыщенных водных растворов методом последовательных разбавлений.

Соединения, содержащие заряженную группу (фенолят- и анилиний-ионы) генерировались путем создания необходимого для этого рН. Поэтому в экспериментах такими соединениями всегда присутствовало известное количество добавок H_2SO_4 или NaOH.

Использовалась дифференциальная методика: изучаемый раствор субстрата и электролита сравнивали с раствором электролита той же концентрации в компенсационной кювете. Длина оптического пути луча - 1 см.

Непосредственные результаты опытов записывались для различных концентраций электролита в виде зависимостей оптических плотностей D исследуемых растворов от длины волны λ .

Некоторые типичные результаты представлены на рис. I

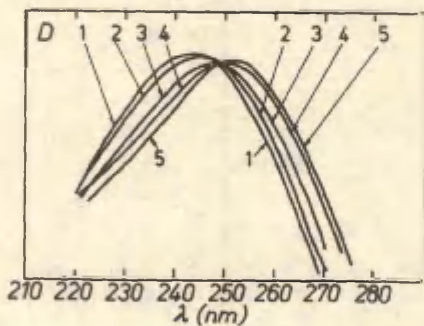


Рис. I. Зависимость $D = \epsilon \cdot C$ (при $C = \text{const.}$) от λ при различных значениях концентрации электролита. Исследуемое соединение 1,3 - динитробензол. $C_{1,3}$: 1-0, 2-2.58, 3-7.75, 4-12.9, 5-15.9 моль/л

Точное расположение пика максимума поглощения определяли согласно описанной в работе¹² методике. Результаты измерений приведены в таблицах I и 2.

Таблица I.

Солевые эффекты $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$ на частоты УФ-максимумов поглощения замещенных нитробензолов и фенолят-ионов в воде.

- $C_6H_5NO_2$: Me_4NCl : 0.0 (0)В1.63 (-30), 3.25 (-50), 4.55 (-70), 4.89 (-110); Bu_4NI : 0.0 (0), 0.0313 (50), 0.0625 (80), 0.094 (100), 0.125 (125), 0.188 (230); H_2SO_4 : 0.0 (0), 1.1 (50), 2.3 (120), 3.7 (220), 5.3 (370), 7.1 (540), 9.2 (780), 11.4 (1200), 14.1 (1880), 15.2 (2300), 15.7 (2540), 16.6 (2760), 17.6 (2800), 18.7 (2820); $CaCl_2$: 0.0 (0), 0.28 (100), 0.66 (170), 1.34 (250), 2.1 (315), 2.7 (390), 3.34 (620), 3.72 (670); $LiCl$: 0.0 (0), 0.9 (170), 2.2 (220), 4.5 (285), 6.85 (390), 9.1 (580), 11.4 (770), 13.2 (840); $NaOH$: 0.0 (0), 3.35 (240), 6.7 (350), 9.75 (480), 13.4 (620), 16.7 (630), 19.5 (870); Na_2SO_4 : 0.0 (0), 0.37 (50), 0.74 (110), 1.10 (150), 1.47 (190), 1.84 (190), 2.20 (250); NH_4Cl : 0.0 (0), 0.88 (140), 1.75 (170), 2.63 (210), 3.50 (250), 4.39 (320), 5.25 (370); $LaCl_3$: 0.0 (0), 0.35 (70), 0.69 (230), 1.04 (300), 1.39 (420), 1.74 (520), 2.08 (630); Me_4NBr : 0.0 (0), 0.58 (-10), 1.12 (-30), 1.69 (-40), 2.26 (-50), 2.82 (-70), 3.38 (-120); HCl : 0.0 (0), 1.83 (140), 3.66 (240), 5.48 (350), 7.31 (430), 9.12 (610), 10.96 (730); $CsCl$: 0.0 (0), 1.7 (160), 2.4 (230), 3.6 (310), 4.8 (370), 6.0 (450), 7.2 (480); $HClO_4$: 0.0 (0), 1.06 (90), 2.2 (170), 3.6 (250), 5.1 (390), 6.9 (570), 9.2 (870), 11.6 (770);
- $4-N_2NO_6H_4NO_2$: Me_4NCl : 0.0 (0)^T, 0.81 (155), 1.63 (185), 2.44 (285), 4.07 (345), 4.89 (385); $LiCl$: 0.0 (0), 0.65 (40), 0.9 (70), 1.9 (110), 3.8 (210), 4.1 (230), 6.9 (280), 9.1 (340), 11.0 (360), 11.9 (370), 12.8 (400):

CaCl₂: 0.0 (0), 3.55 (570); NaCl: 0.0 (0), 5.20 (440);
Na₂SO₄: 0.0 (0), 0.37 (100), 0.74 (200), 1.1 (250),
1.5 (300), 1.8 (370), 2.2 (450).

3. 4-NH₃⁺C₆H₄NO₂: LiCl: 0.0 (0)^{II}, 0.9 (85), 2.2 (160), 4.6
(220), 6.9 (330), 9.1 (530), 11.4 (710), 12.8 (750);
Bu₄NI: 0.0 (0), 0.19 (-10); Na₂SO₄: 0.0 (0), 0.37 (80),
0.74 (110), 1.10 (140), 1.47 (160), 1.84 (220), 2.20
(280); H₂SO₄: 0.0 (0), 2.79 (120), 5.58 (200), 8.37
(120), 11.1 (110), 13.9 (210), 16.8 (600);

4. 3-NH₃⁺C₆H₄NO₂: LiCl: 0.0 (0)^E, 2.58 (730), 5.15 (1030),
7.75 (1300), 10.5 (1430), 12.9 (1540), 15.6 (1650);
H₂SO₄: 0.0 (0), 1.1 (910), 2.79 (980), 5.58 (1010), 8.37
(1230), 13.9 (1370), 16.8 (1800); Na₂SO₄: 0.0 (0), 1.88
(-720), 2.20 (-740); Me₄NOCl: 0.0 (0); 2.93(0), 4.89(0).
Bu₄NI - батохромный сдвиг.

5. 3-NO₂C₆H₄NO₂: LiCl: 0.0 (0)^X, 2.58 (280), 5.15 (490),
7.75 (760), 10.5 (960), 12.9 (1180), 15.6 (1370); CaCl₂:
0.0 (0), 0.78 (200), 1.31 (350), 1.97 (530), 2.63 (660),
3.28 (790), 3.92 (960); Me₄NOCl - батохромный сдвиг.

6. 3,5(NO₂)₂C₆H₃NO₂: LiCl: 0.0 (0)^B

7. 4-O⁻C₆H₄NO₂: Me₄NOCl: 0.0 (0)^{II}, 0.81 (90), 1.63 (160),
2.44 (230), 3.25 (340), 4.07 (430), 4.89 (610); NaCl:
0.0 (0), 0.90 (90), 1.78 (110), 2.57 (140), 3.55 (170),
4.54 (185), 4.62 (210), 5.35 (225); LiCl: 0.0 (0), 2.69
(-60), 5.33 (-40), 8.0 (-50), 10.7 (+10), 13.3 (50),
16.0 (95); Bu₄NI: 0.0 (0), 0.0323 (45), 0.0645 (55),
0.097 (105), 0.129 (145), 0.161 (175), 0.194 (185).

8. 3-O⁻C₆H₄NO₂: За - максимум нитрогруппы: CaCl₂:
0.0 (0)^{II}, 1.31 (90), 2.63 (210), 3.28 (240), 3.92 (300);
Me₄NOCl: 0.0 (0), 0.65 (-5), 1.03 (35), 1.28 (60), 2.6

(20), 2.93 (0), 3.25 (5), 3.58 (100), 4.22 (230), 4.89 (190); Na₂SO₄: 0.0 (0), 0.74 (-60), 1.47 (80), 2.20 (15); LiCl: 0.0 (0), 1.03 (40), 2.06 (10), 3.1 (30), 4.1 (80), 5.2 (70), 6.2 (110), 7.2 (130), 9.3 (130); 11.3 (130), 1.56 (100); NaOH: 0.0 (0), 3.35 (90), 6.7 (250), 9.8 (380), 13.4 (430), 16.7 (620), 19.5 (810); Vu₄NI - гипсохромный сдвиг.

8б - максимум O⁻-группы : Na₂SO₄: 0.0 (0)^K, 0.74 (0), 1.47 (60), 2.20 (40); LiCl: 0.0 (0), 1.03 (-30), 2.06 (-50), 3.10 (-70), 4.13 (-130), 5.15 (-160), 6.20 (-180), 7.23 (-240), 8.2 (-280), 9.3 (-320), 10.5 (-360), 11.3 (-460), 12.4 (-520), 13.4 (-620), 14.5 (-640), 15.6 (-760); CaCl₂: 0.0 (0), 0.78 (20), 1.31 (-50), 1.97 (-110), 2.63 (-110), 3.28 (-260), 3.92 (-330);

8в. максимум поглощения бензольного кольца:
Na₂SO₄: 0.0 (0)^L, 0.74 (50), 1.47 (60), 2.20 (80); LiCl: 0.0 (0), 1.03 (-15), 2.06 (-45), 3.1 (-45), 5.2 (-115), 6.2 (-115), 7.2 (-135), 8.2 (-145), 9.3 (-205), 11.3 (-235), 13.4 (-245), 14.5 (-295), 15.6 (-325); NaOH: 0.0 (0), 3.35 (120), 6.7 (250), 9.8 (250), 13.4 (460), 19.5 (660); CaCl₂: 0.0 (0), 0.78 (-45), 1.31 (-90),

9. C₆H₅O⁻: 9а, коротковолновый переход:

LiCl: 0.0 (0)^M, 0.91 (0), 4.57 (0), 11.4 (0), 12.8 (0);
NaOH: 0.0 (0), 3.35 (90), 6.7 (170), 9.75 (240), 13.4 (290), 16.7 (360), 19.5 (470); CaCl₂: 0.0 (0), 1.7 (110), 2.42 (200), 3.6 (360), 4.8 (360), 6.0 (440), 7.2 (500);
NaCl: 0.0 (0), 1.72 (10), 3.42 (40), 4.3 (90), 5.2 (60);
Na₂SO₄: 0.0 (0), 0.74 (30), 1.47 (50), 2.20 (50); CaCl₂: 0.0 (0), 0.78 (-40), 1.31 (-110), 1.97 (-130), 2.63 (-200), 3.28 (-240), 3.92 (-270).

9б : длинноволновый переход:

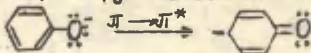
NaOH: 0.0 (0)^H, 3.35 (20), 6.7 (90), 9.8 (180), 13.4

(200), 16.7 (270), 19.5 (340); CaCl: 0.0 (0), 1.7 (90), 2.4 (220), 3.6 (370), 4.8 (430), 6.0 (490), 7.2 (520);
NaCl: 0.0 (0), 1.72 (55), 3.42 (55), 4.3 (5), 5.2 (15);
Na₂SO₄: 0.0 (0), 0.74 (-55), 1.47 (-35), 2.20 (-65); CaCl₂:
 0.0 (0), 0.78 (-20), 1.31 (-40), 1.97 (-40), 2.63 (-70),
 3.28 (-130), 3.92 (-155);

10. 2,4,6 (NO₂)₃C₆H₂O⁻: LiCl: 0.0 (0)⁰, 2.2.(-80), 4.6(-120),
 7.2 (-160), 9.2 (-320), 11.4 (-390); CaCl₂: 0.0 (0),
 0.25 (-155), 0.64 (-240), 1.32 (-340), 2.0 (-400), 2.68
 (-405), 3.34 (-360), 3.76 (-335); Me₄NCl: 0.0 (0), 0.81
 (10), 1.63 (70), 2.44 (70), 3.25 (190), 4.07 (150),
 4.89 (310); Bu₄Ni: 0.0 (0), 0.0313 (-140), 0.0625 (-160),
 0.094 (-230), 0.125 (-300), 0.156 (-480), 0.188 (-580).

^a $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$; частота ν относится к раствору электролита,
 ν_0 к чистой воде; $\Delta\nu$ в единицах см^{-1} ;

^б В таблице в следующем порядке указаны: растворенное вещество, содержащее хромофорную группу; соль: концентрация соли в моль/л ($\Delta\nu$ см^{-1}); например запись C₆H₅NO₂ : LiCl: 6.85 (370) означает, что сдвиг частоты максимума поглощения C₆H₅NO₂ в 6.85 M растворе LiCl равен 370 (см^{-1});
 в $\nu_0 = 37270$ (см^{-1}); г $\nu_0 = 26250$ (см^{-1}); д $\nu_0 = 38760$ (см^{-1}); е $\nu_0 = 39650$ (см^{-1}); ж $\nu_0 = 41165$ (см^{-1}); з $\nu_0 = 43600$ (см^{-1}); и $\nu_0 = 24965$ (см^{-1}); см. также работу 4; й $\nu_0 = 34125$ (см^{-1}); к $\nu_0 = 44150$ (см^{-1}); л $\nu_0 = 39575$ (см^{-1}); м $\nu_0 = 42580$ (см^{-1}), переход принадлежит процессу



н $\nu_0 = 34700$ (см^{-1}); переход, соответствующий возбуждению π -электронов бензольного кольца; о $\nu_0 = 27930$ (см^{-1}).

Таблица 2.

Солевые эффекты $\Delta\nu = \nu_0 - \nu^a$ на частоты УФ-максимумов поглощения CH_3NO_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ и CH_3I в воде.

1. CH_3NO_2 : LiCl : 0.0 (0)^б, 2.58 (-165), 5.15 (-320), 7.75 (-445), 10.5 (-445), 12.9 (-540), 15.6 (-605); Me_4NOI : 0.0 (0), 4.89 (0); Bu_4NI - слабый коротковолновый сдвиг; H_2SO_4 : см. работу I2; HClO_4 :^в.
2. $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$: LiCl : 0.0 (0)^г, 2.58 (-100), 5.15 (-200), 7.75 (-320), 10.5 (-470), 12.9 (-590), 15.6 (-810), Me_4HCl : 0.0 (0), 0.81 (50), 1.63 (60), 3.25 (160), 4.07 (230), 4.89(310);
3. CH_3I : LiOI : 0.0 (0)^д, 2.58 (-110), 5.15 (-190), 7.75 (-290), 10.5 (-360), 12.9 (-460), 15.6 (-570); Me_4NBr : 0.0 (0), 0.58 (-80), 1.12 (-100), 1.69 (-240), 2.82 (-290), 3.38 (-360); Me_4HCl : 0.0 (0), 1.63 (-80), 2.44 (-10), 3.25 (-30), 4.89 (20)

^а $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$, частота ν относится к раствору электролита, ν_0 к чистой воде; $\Delta\nu$ в см^{-1} ; ^б $\nu_0 = 36900$ (см^{-1}); в см. работы I4, I5; ^г $\nu_0 = 37610$ (см^{-1}); ^д $\nu_0 = 40030$ (см^{-1}).

Обсуждение результатов:

Некоторые типичные зависимости частот максимумов поглощения органических доноров электронов от природы и концентрации электролита в воде приведены на рис. 2-6 в координатах $\Delta\nu \div \div$ М.

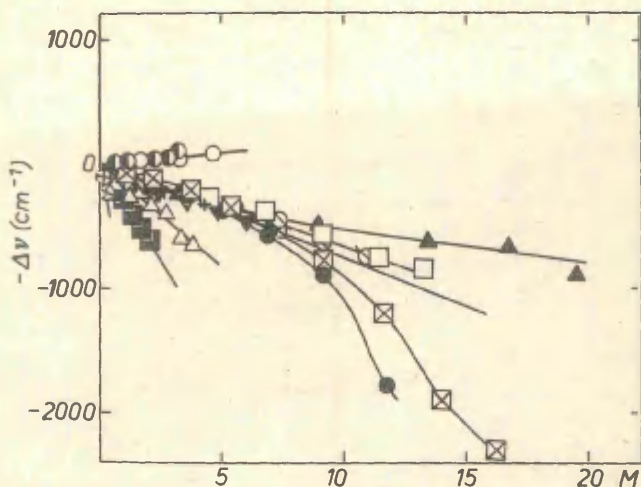


Рис.2. Зависимость $\Delta\nu$ для $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода нитробензола от молярной концентрации электролита M в воде (\odot Me_4NBr , \circ Me_4NCl , \oplus Bu_4NI , \triangle CaCl_2 , \blacktriangle NaOH , \square LiCl , ∇ Na_2SO_4 , \oplus NH_4Cl , \boxtimes H_2SO_4 , \otimes HCl , \blacktriangledown CaCl , \bullet HClO_4 , \blacksquare LaCl_3)

Видно, что как абсолютная величина, так и знак $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$ зависят от типа электронного перехода ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ или $n \rightarrow \sigma^*$) и от природы электролита.

Как правило, в случае $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов нитробензола и его производных по аналогии с обычными сольватохромными сдвигами доминируют батохромные сдвиги.

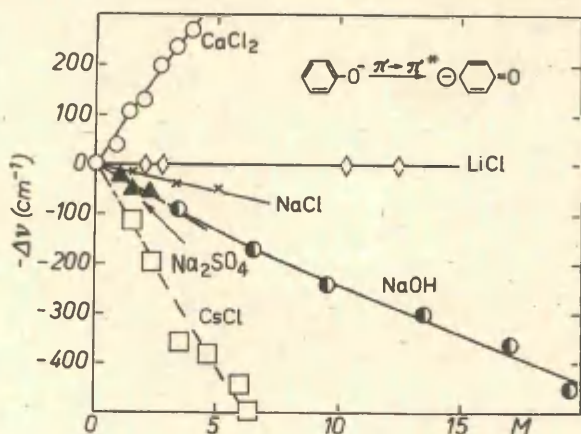
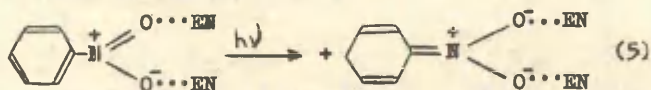


Рис.3. Зависимость $\Delta \nu$ для $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода фенолят-иона от молярной концентрации электролита M в воде.

Это говорит об относительной стабилизации возбужденного состояния в ходе перехода



либо более электрофильными по сравнению с водой добавками (например, заменой воды в качестве сольватирующего агента катионом электролита), либо повышением электрофильной сольватирующей способности воды (например, изменением его активности) по мере увеличения концентрации электролита.

В принципе, должна также сказываться относительная стабилизация более полярного возбужденного состояния посредством неспецифической сольватации.

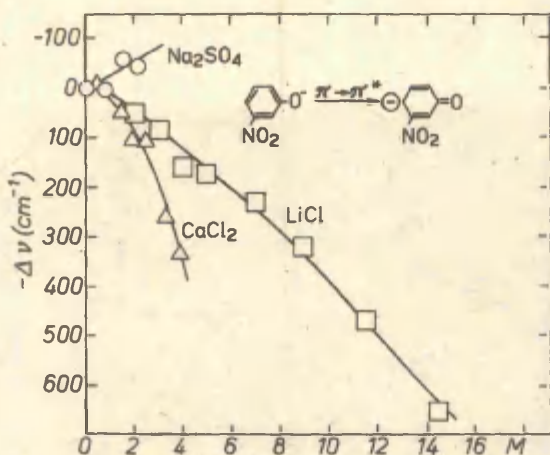


Рис.4. Зависимость $\Delta \nu$ для $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода 3-NO₂-фенолят-иона (максимум O⁻-группы) от молярной концентрации M электролита в воде.

Формально, способность данного электролита вызвать спектральные сдвиги можно охарактеризовать параметром относительной электрофильности ΔE , вычисленного по аналогии с работой [2] по формуле:

$$\Delta E = (\Delta \nu - \gamma Y - pP - bV) / \epsilon \quad (6)$$

где Y , P , V - параметры полярности $(\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)$, поляризуемости $(n^2 - 1) / (n^2 + 2)$ и относительной основности среды, γ , p и b - постоянные.

К сожалению, информация о величинах диэлектрической проницаемости ϵ и показателей преломления водных растворов электролитов весьма скудна. В более широком диапазоне концентрации соли, имеются сведения лишь о значениях водных растворов LiCl.

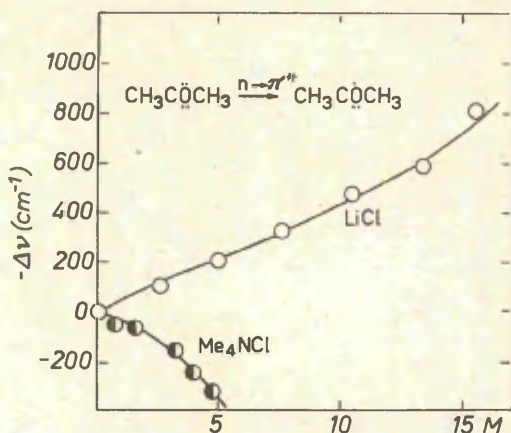


Рис.5. Зависимость ΔV для $n \rightarrow \pi^*$ перехода ацетона от молярной концентрации электролита M в воде.

Относительные значения E, вычисленные по сдвигам частот $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов $C_6H_5NO_2$ (см. табл. 3) для водных растворов этой соли свидетельствуют о вполне сравнимой

Таблица 3.

Сравнение относительных электрофильностей ΔE водных растворов LiCl и серной кислоты. Величины E вычислены согласно формуле (6).

	[LiCl] моль/л	$\Delta E = E_{LiCl} - E_{H_2O}$	[H ₂ SO ₄] моль/л	$\Delta E = E_{H_2SO_4} - E_{H_2O}$ ¹²
I.	0	0	0	0
2.	1.0	1.5	1.07	1.2
3.	2.0	3.0	2.3	2.3

Продолжение таблицы 3.

4.	3.0	4.5	3.7	3.1
5.	4.5	6.6	5.3	3.9
6.	6.0	8.5	7.1	7.2
7.	8.0	11.0	9.2	14.3
8.	10.0	13.3	11.5	21.8
9.	12.0	15.6	14.1	33.8
10.	15.0	18.0	16.7	45.3

электрофильности растворов большинства электролитов, по сравнению с водными растворами серной и хлорной кислот.

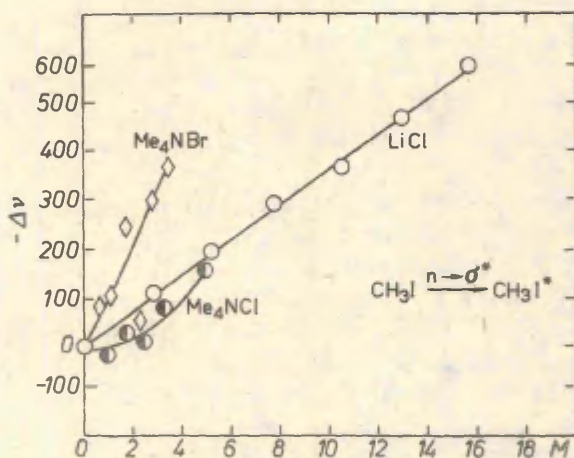


Рис.6. Зависимость $\Delta\nu$ $n \rightarrow \sigma^*$ перехода CH_3I от молярной концентрации электролита M в воде.

Небольшой гипсохромный сдвиг в спектре $C_6H_5NO_2$ вызывает Me_4NBr и Me_4NCl . Объемистые алкиламмониевые катионы неспособны к координации с нуклеофилами. Кроме того, известно, что эти соли действуют, в основном, как разрушители структуры воды^{I3}, в том числе и связанной с субстратом.

Введение в $C_6H_5NO_2$ электронодонорных $p-NH_2$ или $p-O^-$ заместителей существенно изменяет характер сольватационных взаимодействий между средой и растворенным веществом (батохромный сдвиг в случае Me_4NCl ; значительное уменьшение ($p-NH_2$) или практически полное исчезновение такого сдвига в случае $LiCl$).

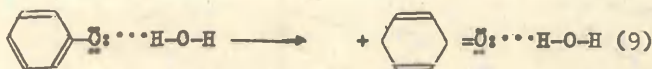
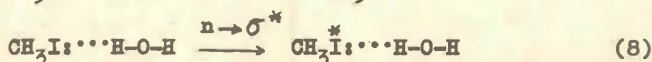
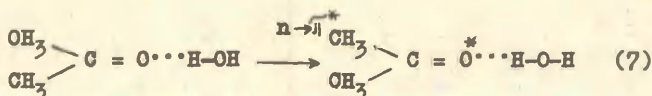
Если в случае пара-нитрофенолятионов и 2,4,6-три-нитрофенолят-иона и пара-нитроанилина нитрогруппа и O^- или NH_2 группы представляют собой части одного целого, то спектр $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов $3-NO_2$ -фенолят-иона сохраняет одновременно полосы поглощения, характерные соответствующим переходам в $C_6H_5NO_2$ и $C_6H_5O^-$ (поведение полосы поглощения ароматического ядра напоминает тесно таковое для фенолят ионов).

Спектры пара- и мета- NH_2^+ -замещенных нитробензолов почти не чувствительны к влиянию Me_4NCl .

В данном случае наблюдается, однако, трудно объяснимое различие во влиянии Na_2SO_4 на мета- (гипсохромный сдвиг) и пара-производное.

Значительно различаются также сдвиги, вызванные H_2SO_4 в спектрах этих соединений. Следует отметить, что в отличие от Me_4NCl и Me_4NBr , добавки $(C_4H_9)_4NI$ приводят к красному сдвигу максимума поглощения нитробензола и некоторых его производных. Скорее всего это связано с укрепляющим влиянием^{I3} этой соли на структуру воды.

Изменение типа и направления электронного перехода [$\pi \rightarrow \pi^*$ в нитробензоле в $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход в фенолят-ионах или в $n \rightarrow \pi^*$ (ацетон, CH_3NO_2) или $n \rightarrow \sigma^*$ (CH_3I) переходы], как правило, меняет интенсивность и направление вызванных добавками солей галохромных сдвигов.



Так найдено, например, что добавки LiCl вызывает гипохромные сдвиги частот максимума поглощения CH_3NO_2 , CH_3I , $3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$. Отчетливо выраженные bathochrome сдвиги под влиянием Me_4NCl наблюдаются, например, в случае $2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$ и ацетона.

Иногда для описания свойств растворенных частиц в концентрированных водных растворах электролитов пользуются ^{16,17} зависимостями типа:

$$y = \alpha f_1(I) + \beta f_2(M) + \gamma f_3(\log a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (11)$$

от некоторых функций ионной силы раствора I , концентрации (напр. молярности M) электролита и активности воды $a_{\text{H}_2\text{O}}$,

например в виде:

$$y = a\sqrt{I} + bM + c \log a_{\text{H}_2\text{O}} + d \quad (12)$$

К сожалению, ввиду вполне ощутимой закоррелированности различных форм указанных функций друг с другом (с коэффициентом корреляции $r \geq 0.95$) проверка разных двух- или трех-параметровых вариантов уравнения (12) методом наименьших квадратов практически исключается.

Проверка солюдения некоторых частных однопараметровых вариантов уравнения (12), например в виде зависимостей

$$\Delta\nu = bM + d \quad (13)$$

$$\Delta\nu = c \log a_{\text{H}_2\text{O}} + d \quad (14)$$

$$\Delta\nu = aI + d \quad (15)$$

показывает их грубоприближенную применимость. С точки зрения чисто статических формальных критериев трудно отдать явное предпочтение какому-либо из этих вариантов. Пожалуй, как правило, экспериментальные данные несколько лучше описываются уравнениями (I3) и (I4). Пример применимости уравнений для описания влияния солевых эффектов на энергии спектральных переходов иллюстрируется таблицей 4 (на примере $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода нитробензола):

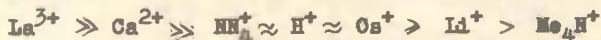
Таблица 4.

Наклоны зависимостей $\Delta\nu$ от различных характеристик раствора электролита в рамках уравнений (I3)-(I5) в случае $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода нитробензола в воде.

Соль	$d(\Delta\nu)/dM$	$d(\Delta\nu)/d(\log a_{H_2O})$	$d(\Delta\nu)/dI$
1. LiCl	-60 ± 4	882 ± 76	-60 ± 4
2. HCl	-67 ± 1	1084 ± 110	-67 ± 1
3. CaCl	-66 ± 5	2552 ± 406	-66 ± 5
4. NH_4Cl	-69 ± 3	3483 ± 292	-69 ± 3
5. Me_4NCl	$+19 \pm 4$	-	$+19 \pm 3$
6. $CaCl_2$	-165 ± 13	2712 ± 237	-55 ± 5
7. $LaCl_3$	-291 ± 16	-	-51 ± 2
8. NaOH	-43 ± 2	689 ± 89	-43 ± 2
9. $HClO_4$	-61 ± 5	-	-61 ± 5
10. Me_4NBr	32 ± 4	-	32 ± 4
11. Na_2SO_4	-116 ± 7	7671 ± 402	-
12. H_2SO_4	$-70 - 75^\#$	-	$-27 - 30^\#$

$\#$ Значение параметра зависит от выбранного интервала концентрации H_2SO_4 . Начиная с $M \gg 8$ моль/л величины наклона b и a начинают повышаться по мере возрастания концентрации добавки.

Угловые коэффициенты типа ν могут служить эмпирической мерой интенсивности влияния данного электролита на энергию электронного перехода. Из табл. 4 видно, что по этой характеристике электролиты распределяются на три основные группы: I-I электролиты, I-2 и 2-I электролиты (типа Na_2SO_4 и CaCl_2), 3-1 электролиты (LaCl_3). В пределах данной группы величина ν меняется (учитывая приближенный характер соотношений (I3)-(I5)) относительно слабо. Так, сравнивая между собой хлориды, можно прийти к ряду относительной активности катионов:



Как среди хлоридов, так и сульфатов протон не выделяется среди других катионов особой, повышенной активностью.

Несколько иначе выглядит ход зависимости $\Delta\nu$ от I: большинство электролитов, за исключением пожалуй только Me_4NCl , Me_4NBr и Bu_4NI , имеют (несмотря на тип зарядности электролита) близкие угловые коэффициенты α .

В ряде работ^{6,18,19} в рамках уравнения Гаммета-Тафта, для различных растворителей рассматривалась зависимость частот максимумов поглощения замещенных нитробензолов от их строения. Обнаружена отчетливая зависимость ν величин типа ρ^{\pm} от свойств растворителя⁶.

Результаты настоящей работы (для статистической обработки использовались данные табл. I и 2 и работ^{6,18,19}) позволяют сделать вывод (см. рис.7) в пользу того, что

≠ Из рис. 3 и 4 видно, что указанное правило не распространяется, например, на $\parallel \rightarrow \parallel$ переходы некоторых фенолят-ионов.

≠ ≠ Вопреки сериям диссоциации производных карбоновых кислот и ионов аммония²⁰ установлено⁶, что эти параметры уменьшаются при переходе из воды в неполярные растворители и газовую фазу.

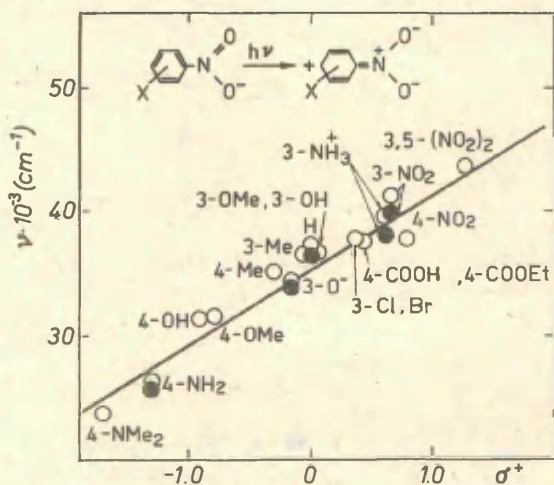


Рис.7. Зависимость частот $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов замещенных нитробензолов от σ^+ -констант Брауна. \circ - вода, \bullet - насыщенный водный раствор LiCl.

переход этой серии из чистой воды [$\nu = (36240 \pm 338) + (5302 \pm 629) \sigma^0 + (7191 \pm 705) \sigma_c^+$; 20 точек; $R=0.979$; $s\% = 4.9$; $\sigma_c^+ = \sigma^+ - \sigma^0$ или: $\nu = (35823 \pm 244) + (6336 \pm 352) \sigma^+$; $r=0.973$; $s\% = 5.4$; 20 точек] в насыщенный водный раствор LiCl [$\nu = (35545 \pm 656) + (5185 \pm 1360) \sigma^0 + (7726 \pm 1481) \sigma_c^+$; $R=0.991$; $s\% = 7.5$; 5 точек; или: $\nu = (35048 \pm 506) + (6695 \pm 707) \sigma^+$; $r=0.984$; $s\% = 8.1$; 5 точек] влияет на параметры чувствительности рассматриваемой серии лишь незначительно.

К сожалению, настоящее исследование не позволяет раскрыть истинный физический механизм сольватационных взаимодействий, ответственных за наблюдаемые сдвиги частот максимумов поглощения производных нитробензола, фенола и некоторых других соединений.

Хотя, например, существование изобестических точек на кривых оптическая плотность (коэффициент поглощения) — длина волны при варьировании концентрации добавок соли, (см. рис. I и ссылку 2I) — свидетельствует о наличии определенных процессов комплексообразования между субстратом и комплексообразующим агентом, нет ясности, каков истинный механизм этого взаимодействия.

В принципе, такое влияние добавок солей на спектры вышерассмотренных растворенных частиц может быть осуществлено через следующие механизмы:

а. прямое электрофильное воздействие катионной части на центр возбуждения.

б. влияние соли на сольватирующую способность молекул воды, специфически сольватирующих растворенные частицы.

в. комбинация механизмов а и б.

По всей вероятности, влияние добавок солей на спектры осуществляется и через варьирование неспецифической сольватирующей способности среды по мере изменения концентрации электролита в растворе.

Литература

1. F.J.C. Rossotti, H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants and other Equilibrium Constants in Solution*, Mc Graw Hill, New York, 1961.
2. G. Briegleb, *Electronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer, Berlin, 1961.
3. Э.Г. Полле, Усп. Химии, 43, 1337 (1974).
4. Б.П. Никольский, В.В. Пальчевский, Е.Е. Кудович, ДАН АН СССР, 196, 869 (1971).
5. S.J. Davidson, W.P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 225 (1969).
6. I.A. Koppel, V.A. Palm, в книге "N.B. Chapman, J. Shorter (eds.), *Advances in Linear Free Energy Relationships*", Plenum, London, 1972, глава V
7. С.Г. Энтелис, Р.П. Тигер, *Кинетика реакции в жидкой фазе*, Москва, Химия, 1973.
8. И.А. Коппель, Диссертация, Тарту, 1968.
9. И.А. Коппель, А.О. Кыргесаар, В.А. Пальм, *Реакц. способн. орган. соедин.*, I, (2), 125 (1964).
10. Е.Н. Гурьянова, И.П. Гольдштейн, И.П. Ромм, *Донорно-акцепторная связь*, Химия, М., 1973.
11. R.J. Williams, *Adv. Chem. Ser.* N 100 (1971).
12. Ю.Л. Халдна, П.Я. Тальц, И.А. Коппель, *Реакц. способн. орган. соедин.*, 9, 383 (1972).
13. J.E. Desnoyers, C. Jolicœur, В J.O'M. Bockris, В.Е. Conway (eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum, New York, 1969, глава I.
14. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Х.Э. Лаанесте, Р.К. Пюсс, Ж. физ. хим., 38, 863 (1964).
15. H.S. Bayliss, G. Wills-Johnson, *Spectrochim. Acta*, 24A, 554 (1968).
16. H.H. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London, 1959.
17. D. Rosenthal, I.T. Ojima, A.D. Saxton, L.R. Iieto, *J. Phys. Chem.*, 69, 1588 (1965).

18. Г.В.Сайдов, Диссертация, ЛГУ, 1969.
19. С.Н.Р.Рao, *Ultraviolet and Visible Spectroscopy - Chemical Applications*, 3rd ed., Butterworth, London, 1975.
20. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, *Реакц. способн. орган. соедин.*, II, 985 (1975).
21. С.Н.Р.Рao, К.Г.Рao, Н.В.Р.Reddy, *J.Am.Chem. Soc.*, 97, 2918 (1975).

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ОСНОВНОСТЬ 1,3-ДИОКСОЦИКЛАНОВ, АЦИК-
ЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ И ДИЭФИРОВ ВИЦ.-ДИОЛОВ

Б.А.Трофимов, Э.И.Косицына, С.Е.Коростова, Н.И.Шергина
Иркутский институт органической химии Сибирского отделения
АН СССР

Поступило 30 ноября 1976 г.

Измерена относительная основность (в единицах $\Delta\nu_{\text{OH}}$ фенола) 10 циклических ацеталей (1,3-диоксоланов и 1,3-диоксанов) и сопоставлена с соответствующими величинами $\Delta\nu_{\text{OH}}$ и $\Delta\nu_{\text{OD}}$ ациклических ацеталей и диэфиров виц.-диолов.

Показано, что ацетали удовлетворительно подчиняются ранее найденному общему уравнению, связывающему относительную основность простых эфиров с их строением. Предложена схема расчета величин $\Delta\nu_{\text{OH}}$ для 1,3-диоксоцикланов, позволяющая априори оценить их относительную основность с точностью около 5%. Отмечено некоторое влияние стерии на относительную основность 1,3-диоксоланов и отсутствие заметного геминального эффекта. 1,3-Диоксаны почти на 10% более основны, чем соответствующие диоксоланы.

1,3-Диоксоцикланы (циклические ацетали и кетали), их ациклические аналоги — диэфиры гем.-диолов так же, как и диэфиры виц.-диолов, — важные промежуточные продукты, вспомогательные вещества и растворители, широко применяющиеся в основном и тонком органическом синтезе. К этим классам относятся многие природные и синтетические биологически активные вещества, а также привлекающие сейчас всеобщий интерес краун-эфиры.

Общим свойством всех этих соединений является способность координировать электрофил (протон, катион металла или кислоту Льюиса) за счет неподеленных электронных пар атомов кислорода. Однако в количественном и сопоставительном аспек-

тах основность дизфиров гем.- и виц.-диолов мало изучена. Еще ждут ответа вопросы: существует ли в ацеталях геминальный эффект (особое взаимодействие кислородных атомов, присоединенных к одному и тому же атому углерода), какое влияние на основность оказывают заместители в различных положениях гетероцикла, как изменяется основность в зависимости от размеров и геометрии кольца, можно ли выразить количественно связь между основностью этих дизфиров и их строением?

В этой статье мы попытаемся в какой-то мере ответить на перечисленные вопросы.

Относительная основность серии 1,3-диоксоцикланов* (табл. I) измерена по сдвигу валентных колебаний OH фенола ($\Delta\nu_{\text{OH}}$), образующего с исследуемым основанием межмолекулярную Н-связь. Величина $\Delta\nu$ подходящего протонодонора считается /I/ даже лучшей мерой основности, чем константа равновесия Н-связывания. Поэтому эта простая, но надежная методика получает все большее распространение, а величина $\Delta\nu_{\text{OH}}$ фенола становится некой конвенционной мерой основности слабых органических оснований.

В таблице I величины $\Delta\nu_{\text{OH}}$ для незамещенных 1,3-диоксолана (I) и 1,3-диоксана (X) рассчитаны исходя из известных для них значений $\Delta\nu_{\text{OD}}$ дейтерометанола /2/. Взаимосвязь между этими шкалами основности ($\Delta\nu_{\text{OD}}$ и $\Delta\nu_{\text{OH}}$) иллюстрируется рис. I и выражается уравнением**:

$$\Delta\nu_{\text{OD}} = 19,0(\pm 3,8) + 0,34(\pm 0,04) \Delta\nu_{\text{OH}} \quad (\text{I})$$

$$S_0 = 2,16, \quad \tau = 0,97$$

* Все соединения были хроматографически чистыми.

** Свободный член этого уравнения плохо определен из-за дальнейшей экстраполяции к нулевому значению $\Delta\nu_{\text{OH}}$. На деле никогда не приходится оперировать столь низкими значениями $\Delta\nu_{\text{OH}}$ - их обычный рабочий интервал редко превышает охватываемый таблицей 2. Вблизи этого интервала уравнение I будет лучше соответствовать эксперименту.

полученным обработкой данных табл. 2 методом наименьших квадратов. В свою очередь, значения $\Delta\nu_{\text{OH}}$, приведенные в табл. 2, рассчитаны по уравнению:

$$\Delta\nu_{\text{OH}} = 275 - 93 \sum \sigma^* - 5 \sum \Delta n \quad (2),$$

описывающему изменение основности простых эфиров в зависимости от их строения /3/; σ^* - индукционная константа Тафта радикалов при атоме кислорода, Δn - гиперконъюгационная константа, равная $n_{\text{C-H}} + 0,4 n_{\text{C-C}}$, где $n_{\text{C-H}}$ и $n_{\text{C-C}}$ числа C-H и C-C-связей в λ -положении к центру основности.

Таким образом, уравнение 1 дает возможность осуществлять взаимный переход между шкалами $\Delta\nu_{\text{OH}}$ и $\Delta\nu_{\text{OD}}$ и количественно сопоставлять относительную основность, измеренную в единицах $\Delta\nu_{\text{OH}}$ и $\Delta\nu_{\text{OD}}$, по крайней мере, в рядах ациклических и циклических эфиров, диэфиров и ацеталей. Оно также наглядно демонстрирует определенные преимущества шкалы $\Delta\nu_{\text{OH}}$ - ее большую растянутость, а, стало быть, и большую чувствительность к эффектам строения.

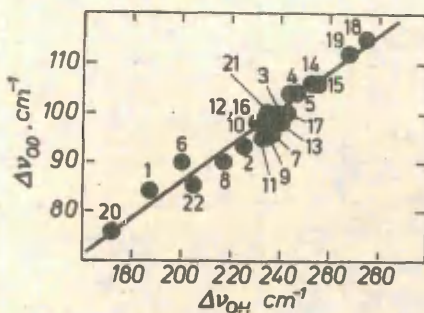

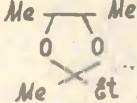
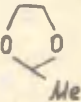
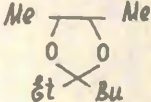
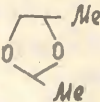
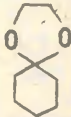
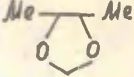

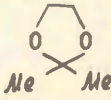
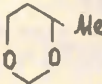
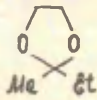
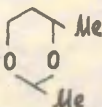


Рис. 1 Связь между величинами $\Delta\nu_{\text{OD}}$ и $\Delta\nu_{\text{OH}}$ в ряду эфиров и ацеталей

Таблица I
 Относительная основность, ($\Delta\nu_{OH}$) 1,3-диоксоцикленов

№	Соединение	$\Delta\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$	№	Соединение	$\Delta\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$
I		172 ^a (188) ^б	УП		230 (237)
II		195 (200)	УШ		222 (240)
III		203 (211)	IX		217 (207)
IV		198 (211)	X		205 ^a (211)
V		219 (226)	XI		207 (211)
VI		246 (232)	XII		220 (226)

^a Рассчитаны из корреляции $\Delta\nu_{OH} = f(\Delta\nu_{OH})$

^б Здесь и далее в скобках приведены значения, рассчитанные для соответствующего ациклического аналога /4/

В работе /4/ получены удовлетворительные корреляции некоторых ИК-спектральных характеристик насыщенных гетероциклов с суммой σ^* -констант заместителей соответствующего ациклического аналога, образующегося при размыкании цикла по наиболее удаленной от индикаторной группы связи С-С. Например, в нашем случае для 2-метил-1,3-диоксолана (II) таким ациклическим аналогом будет 1,1-диметоксизтан, $(MeO)_2CHMe$; для 4-метил-1,3-диоксана (XII)-метокси(изопропокси)метан, $MeOCH_2O-Pr-i$ или диэтоксиметан, $(EtO)_2CH_2$ и т.п. Пользуясь этим приемом и уравнением 2, мы рассчитали величины $\Delta\nu_{OH}$ для исследуемых 1,3-диоксоцикланов (в табл. I эти величины приведены в скобках). Видно, что отклонение расчетных значений от найденных экспериментально ни в одном случае не превышает 10% величины, а в среднем составляет менее 5%. Следовательно, таким путем можно вполне удовлетворительно оценить основность любого 1,3-диоксоциклана, не прибегая к эксперименту.

Подчинение 1,3-диоксоцикланов и их ациклических аналогов уравнению 2, полученному в основном для моноэфиров /3/, свидетельствует об отсутствии в ацеталях заметного геминального эффекта.

Анализ данных табл. I позволяет сделать еще несколько выводов:




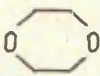

1. Алкильные заместители в любом положении 1,3-диоксоциклана повышают его основность.
2. С увеличением числа и объема алкильных заместителей в 1,3-диоксолановом цикле становится заметным их стерическое влияние (ср. соединения УI-УIII)
3. Шестичленные циклические ацетали почти на 10% более основны, чем пятичленные, что отличает их от соответствующих моноэфиров (тетрагидрофурана и тетрагидропирана), имеющих противоположный порядок основности /8/ или, согласно более новым данным /9/, практически одинаковых по основности.

Таблица 2

Сопоставление шкал основности $\Delta\nu_{OD}$ и $\Delta\nu_{OH}$

№	Соединение	$\Delta\nu_{OD}, \text{см}^{-1} [2]$	$\Delta\nu_{OH}, \text{см}^{-1} [2]$	$\Sigma \sigma^{*b}$
I	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$	84	187	0,65
2	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$	93	225	0,25
3	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	100	239	0,10
4	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$	104	244	0,04
5	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OCH}_3$	104	247	0,01
6	$\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$	90	200	0,55
7	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$	96	237	0,14
8	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$	90	217	0,33
9	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$	95	233	0,18
10	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_3\text{H}_7-n$	97	234	0,17
11	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_4\text{H}_9-n$	95	235	0,16
12	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_5\text{H}_{11}-n$	98	234	0,17
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$	98	241	0,14
14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$	106	253	-0,02
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OC}_2\text{H}_5$	106	256	-0,06
16	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$	98	231	0,21
17	$n\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_4\text{H}_9-n$	100	243	0,08

Таблица 2
(продолжение)

№	Соединение	$\Delta\nu_{OP}, \text{см}^{-1}$ [2]	$\Delta\nu_{OH}, \text{см}^{-1a}$	$\sum \sigma^{*b}$
18		115	275 ^c	
19		112	268	-0,18
20		76	172 ^d	
21		100	235 ^c	
22		85	205 ^d	

^a Рассчитано по уравнению 2

^b Использовались значения G^* из книг /5-7/; коэффициент затухания $Z^*_{CH_2} = 0,388$ /5/; для несимметричных диэфиров рассчитывали $\sum G^*$ для каждого атома кислорода и брали среднее значение; принимали, что $G^*_{OEt} = G^*_{OPz-n} = G^*_{OAl-n} = G^*_{OAm-n}$ и $G^*_{CH_2O(CH_2)_2OEt} = G^*_{(CH_2)_2OEt}$

^c Экспериментальное значение /3/

^d Рассчитано по уравнению I

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э.М.Арнет, Количественное сравнение слабых органических оснований в книге "Современные проблемы физической органической химии", Изд. "Мир", М., 1967, 195
2. И.М.Гинзбург, Э.С.Петров, А.И.Матенштейн, *МХ*, 1964, 34, 2294
3. Б.А.Трофимов, Н.И.Шергина, С.Е.Коростова, Э.И.Косицина, О.Н.Вылегжанин, Н.А.Недоля, М.Г.Воронков, этот сборник, 1971, 8, вып. 4 (30), 1047
4. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, А.И.Белимова, этот сборник, 1975, 12, вып. I (43), 235
5. В.А.Палым, Основы количественной теории органических реакций, Изд. "Химия", Л., 1967, 115
6. Д.А.Лданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Рост. ун-та, 1966, 376
7. Справочник химика, Изд. М.-Л., 1964, т.3, 956
8. J.K.Stille and J.A.Ehren, *J.Pol.Sci.*, 1967, 5, A-I, 273
9. И.А.Коппель, А.И.Пав, В.О.Пихи, этот сборник, 1973, 10, вып. 4 (38), 921

О МЕХАНИЗМЕ ИОДИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВ
В ОСНОВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Г.Ф.Дворко, И.М.Василькевич, Д.Н.Филинов

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

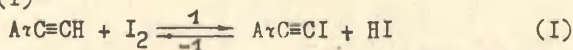
252068 Киев-68, пр. Палладина, 46

Поступило 6 декабря 1976 г.

Иодирование $\text{PhC}\equiv\text{CEt}$ в пиридине, ДМФ и CH_3OH приводит к образованию транс-1,2-диодэтилстирола, $\nu = k_7 [\text{PhC}\equiv\text{CEt}][\text{I}_2]^2$. Скорость иодирования $\text{PhC}\equiv\text{CEt}$ снижается с увеличением основности растворителя, а $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ — возрастает. Скорость реакции I_2 с $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ во всех растворителях выше, чем с $\text{PhC}\equiv\text{CEt}$. Обсуждается механизм иодирования ацетиленов и суждения Миллера по поводу механизма иодирования монозамещенных ацетиленов в ДМФ. Сделан вывод, что реакция электрофильного замещения водорода у sp -углерода является наиболее общим и удобным случаем для изучения механизма реакций электрофильного замещения у ненасыщенного атома углерода.

Основываясь на наших работах¹⁻³, Миллер опубликовал интересное обсуждение механизма реакций иодирования монозамещенных ацетиленов в ДМФ⁴. Появившиеся в печати данные по иодированию фенилацетиленов в пиридине⁵ и приводимые в настоящем сообщении результаты иодирования этилфенилацетилена вызывают необходимость дальнейшего обсуждения механизма этих реакций и дают возможность сделать некоторые обобщения.

Реакцию иодирования фенилацетиленов в пиридине и ДМФ (за исключением анизацетилена в пиридине) можно представить схемой (I)



Скорость этой реакции, с учетом принципа микроскопической

обратимости, должна описываться уравнением (2)

$$-d[I_2]/dt = k_1[A_7C \equiv CH][I_2] - k_{-1}[A_7C \equiv CI][HI] \quad (2)$$

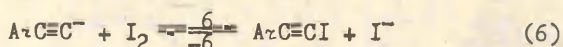
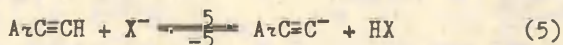
Мы установили, что в ДМФ⁴ и пиридине⁵ обратная реакция не имеет существенного значения. Было показано также, что кислота (CF_3CO_2H) не вызывает разложения иодфенилацетиленов, а добавка KI к раствору $A_7C \equiv CI$ в ДМФ приводит к медленному выделению иода. Сделан вывод, что деиодирование иодфенилацетиленов связано с активностью иод-аниона, а не протона. В условиях наших опытов иод-анион практически отсутствует, так как выделяющийся при реакции HI полностью переходит в HI_2 . Все это позволило нам описать кинетические опыты уравнением (3)

$$-d[I_2]/dt = k_1[A_7C \equiv CH][I_2] \quad (3)$$

В работе мы не обсуждали механизм деиодирования иодарилацетиленов, считая что полученные нами данные недостаточны для этого. Но, если вслед за Миллером на основании наших результатов сделать вывод, что скорость разложения иодарилацетиленов описывается уравнением (4)

$$v = k_6[A_7C \equiv CI][I^-], \quad (4)$$

то его предположение о возможности в определенных условиях реакций (5) и (6) будет вполне справедливым.



Однако в наших опытах эти реакции не идут и необходимости использовать уравнения (5) и (6) (основная мысль Миллера) не возникает.

Мы считаем^{1,5}, что при образовании иодарилацетиленов в лимитирующей стадии происходит отщепление HI от π -комплекса $A_7C \equiv CH \cdot I_2$. Низкая величина кинетического изотопного эффекта при иодировании в ДМФ ($k_H/k_D = 1.21$) может быть связана со значительным вкладом в этот процесс реакции образования самого π -комплекса. Имеет значение также и то, что отщепление HI происходит в результате образования циклического переход-

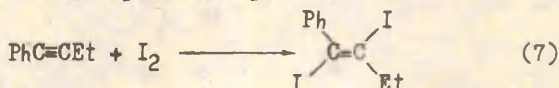
ного состояния (схема II). Миллер, ссылаясь на соотношение скоростей иодирования $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ и $\text{PhC}\equiv\text{C}\mathcal{D}$ и величину $\rho \sim -1.6$, предполагает, что в лимитирующей стадии происходит медленное взаимодействие $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ и I_2 с образованием ионной пары $\text{ArC}^+\equiv\text{CHI}$, Γ^- или сольватированного диполя $\text{ArC}^{\delta+}\equiv\text{CHI}-\text{I}^{\delta-}$ (?). Значение промежуточных ионных пар при иодировании монозамещенных ацетиленов в основных растворителях мы рассмотрели в предыдущей работе^{5*}. Образование ионных интермедиатов происходит, повидимому, при иодировании анизацетилена в пиридине — скорость этой реакции выше, чем это следует из зависимости $\lg k_1 - \sigma^+$ для других фенилацетиленов, а в образовании продукта реакции принимает участие растворитель.

Известно^{6,7}, что при образовании промежуточных винильных катионов из ацетиленов величина ρ равна 4–5 единиц. При иодировании фенилацетиленов в ДМФ она меньше двух, а в пиридине $\rho \sim -0.4$. Это говорит об образовании малополярного переходного состояния⁸, если вообще на этом основании можно делать какие-либо выводы о полярности переходного состояния⁹.

Предположение Миллера об образовании в переходном состоянии диполя из $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ и I_2 равносильно предположению об образовании в лимитирующей стадии π -комплекса¹⁰, что вполне вероятно. В связи с этим мы снова хотим обратить внимание на общность механизмов электрофильного замещения водорода в ароматическом кольце и у тройной связи⁵. В обоих случаях реакция может протекать как через высокополярные, так и малополярные активированные комплексы (σ^- и π -комплексы)¹¹. Природа малополярного переходного состояния и его значение в механизме реакций электрофильного замещения у ненасыщенного атома углерода до сих пор является предметом спора^{11, 12}. Нам кажется, что при иодировании монозамещенных ацетиленов в основных растворителях целесообразно говорить об отщеплении в лимитирующей стадии HI от π -комплекса. Это объясняет, по-

* В момент публикации Миллера эта статья находилась в печати.

чему в основных растворителях происходит образование иод-арилацетиленов, а в спиртах - дииодстиролов^{1, 13}. Движущей силой первой реакции является, видимо, сольватация HI молекулами основного растворителя, а не образование HI₃⁴. С этим предположением хорошо согласуются полученные нами данные по иодированию этилфенилацетилена в пиридине, ДМФ и метаноле. Во всех случаях реакция протекает по схеме (7) и приводит к образованию транс-1,2-дииодэтилстирола (дипольный момент, определенный в бензоле, равен 0.6 д, вычисленный для цис-изомера - 1.5 д, для транс-изомера - 0.3 д).



Скорость реакции во всех изученных растворителях хорошо описывается уравнением (8)

$$-d[\text{I}_2]/dt = k_7 [\text{PhC}\equiv\text{CEt}] [\text{I}_2]^2 \quad (8)$$

В ДМФ при 20°C $k_7 = 0.91 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$.

При иодировании фенилацетиленов в спиртах образуются продукты цис-присоединения⁵. Скорость иодирования PhC≡CH в этаноле была описана¹² уравнением (9)

$$-d[\text{I}_2]/dt = k_9 [\text{PhC}\equiv\text{CH}] [\text{I}_2]^2 - k_{-9} [\text{PhCI}=\text{CHI}] [\text{I}_2] \quad (9)$$

В CH₃OH это уравнение также удовлетворительно описывает скорость реакции³. Однако мы нашли, что добавки цис-1,2-дииодстирола не влияют на скорость иодирования PhC≡CH в CH₃OH. Следовательно эта реакция необратима. Уравнение (10) удовлетворительно описывает скорость иодирования PhC≡CH в CH₃OH при прохождении реакции на ~ 20%.

$$-d[\text{I}_2]/dt = k_{10} [\text{PhC}\equiv\text{CH}] [\text{I}_2]^2 \quad (10)$$

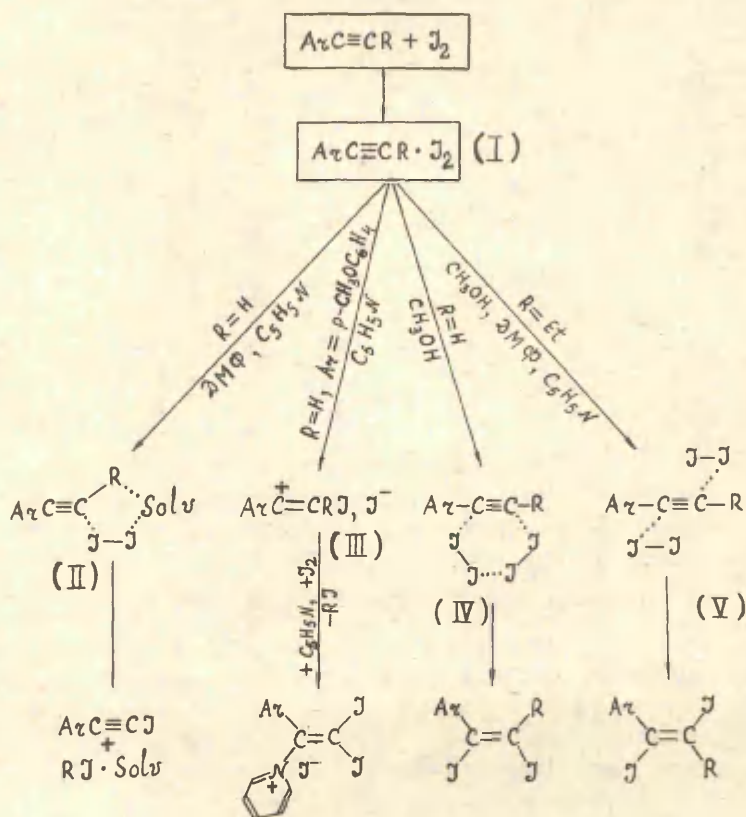
Необходимо подчеркнуть, что скорость иодирования PhC≡CH возрастает с увеличением основности растворителя, а PhC≡CEt падает (даны относительные величины скорости при 20°.

(I₂) = 0.1, (PhC≡CR) = 0.5 моль/л).

CH ₃ OH	ДМФ	C ₅ H ₅ N	
5	3	1	(PhC≡CEt)
7	150	200	(PhC≡CH)

Механизм реакций иодирования ацетиленов можно обобщить схемой (II).

СХЕМА II



На первой стадии реакции образуется π -комплекс (I), дальнейшие превращения которого сильно зависят от условий реакции. При иодировании монозамещенных ацетиленов в пиридине и ДМФ происходит отщепление HI от π -комплекса в циклическом переходном состоянии (II). При иодировании аниэлацетилена в пиридине в лимитирующей стадии происходит превращение комплекса (I) в ионную пару (III), которая за-

тем приводит к образованию I, I'-диод-2-пара-метоксифенл-2-*N*-пиридилийиодидэтилена⁵. Иодирование фенилацетиленов в спиртах протекает через циклический активированный комплекс (X) (образование цис-диодидов), а иодирование $\text{PhC}\equiv\text{C}\text{Et}$ идет через донорно-акцепторный комплекс (Y) (образование транс-аддуктов). Движущей силой образования продуктов цис-присоединения является, повидимому, сродство молекул иода друг к другу⁴, транс-присоединение I₂ к этилфенилацетилену обусловлено стерическим эффектом алкильной группы⁶.

С нашим выводом о лимитирующем отщеплении HI от комплекса (I) при образовании $\text{ArC}\equiv\text{CI}$ согласуется тот факт, что скорость иодирования $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ выше, чем $\text{PhC}\equiv\text{C}\text{Et}$, а также то, что скорость иодирования $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ возрастает с увеличением основности растворителя, тогда как при иодировании $\text{PhC}\equiv\text{C}\text{Et}$ наблюдается противоположный эффект.

Мы считаем, что реакции иодирования ацетиленов в основных растворителях важны для выяснения механизма электрофильного замещения водорода у ненасыщенного атома углерода. Реакция замещения у *sp*-углерода, по нашему мнению, является наиболее общим и наиболее удобным случаем для изучения механизма реакций замещения у ненасыщенного углерода. При замещении у $\text{C}_{(sp)}$ достаточно устойчивыми оказываются продукты как замещения, так и присоединения. К сожалению, эти реакции мало изучены*. Реакция иодирования ацетиленов характерна тем, что ее механизм очень чувствителен к условиям, поэтому дальнейшее изучение этой реакции представляет особый интерес.

*) Недавно Ли и Миллер подробно изучили реакцию замещения ацетиленового водорода на галоид при действии щелочных растворов гипогалогенидов на пара-замещенные фенилацетилены¹⁵.

Л и т е р а т у р а

1. Г.Ф.Дворко, Г.П.Филинов, И.М.Василькевич, Реакц.способн. орг.соедин., II, 847 (1975).
2. Г.П.Филинов, И.М.Василькевич, Г.Ф.Дворко, ИОХ, 44, 467 (1974).

3. Д.П.Филинов, И.М.Василькевич, Г.Ф.Дворко, Допов.АН УРСР, сер. Б, 153 (1974).
4. С.И.Миллер, Реакц.способн.орг.соедин., 13, 85 (1976).
5. И.М.Василькевич, Д.П.Филинов, Г.Ф.Дворко, Реакц. способн.орг.соедин., 13, 171 (1976).
6. J. A. Pincock, K. Yates, Canad. J. Chem., 48, 3332 (1970).
7. D. S. Noyce, M. D. Schiavelli, J. Am. Chem. Soc., 90, 1020 (1968).
8. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Химия, Л., 1967.
9. C. D. Johnson, K. Scheffield, J. Am. Chem. Soc., 95, 270 (1973).
10. Р.Ф.Хадсон, Усп. химии, 45, 416 (1976).
11. Э.Берлинер, в сб. "Современные проблемы физической органической химии", Мир, М., 1967, с.444.
12. M. J. S. Dewar, A. P. Marchard, Ann. Rev. Phys. Chem., 16, 337 (1965).
13. S. K. Bhattacharyya, M. J. Rao, J. Indian Chem. Soc., 18, 253 (1941).
14. Fournier de Violet Philippe, Bonneau Roland, Jouseot-Dubien Jacques, J. chim. phys. et phys.-chim. biol, 72, 855 (1975).
15. R. R. Lii, S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 99, 1602 (1973).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ТИОМОЧЕВИНЫ С ГИДРОБРОМИДАМИ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ-3-БРОМПРОПИЛАМИНОВ

В.М.Федосеев, Я.И.Лыс, Л.Л.Сухов, Г.Б.Рязанцев

Московский Государственный университет им.М.В.Ломоносова, Химический факультет, кафедра радиохимии

Поступило 9 декабря 1976 г.

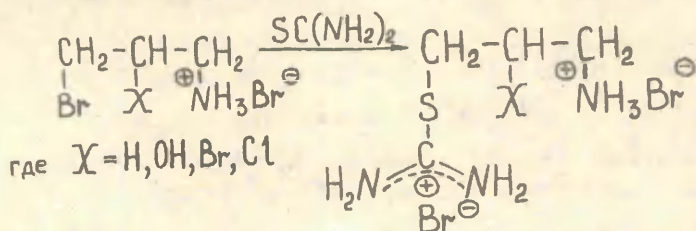
Методом радиохроматографии изучена кинетика реакции тиомочевины с гидробромидами некоторых 2-замещенных-3-бромпропиламинов в воде. Определены константы скорости и параметры активации реакций. Найдена удовлетворительная корреляция между логарифмами констант скорости и индукционными константами заместителей. Показано соблюдение изокинетической зависимости для данной реакционной серии. Обсуждается механизм замедляющего эффекта вицинальных электроноакцепторных заместителей.

В продолжение работ по синтезу и исследованию химических и биологических свойств солей S-аминоалкилизотиомочевин^{1,2} представляло интерес изучение реакционной способности производных 3-бромпропиламина при их взаимодействии с тиомочевинной. Настоящая работа посвящена изучению кинетики реакции тиомочевины с гидробромидами некоторых галогенпропиламинов в воде с целью установления относительной реакционной способности вицинальных электрофильных центров в молекуле дигалогенпропиламина и выявления связи между природой вицинального заместителя и скоростью реакции.

Результаты исследований и их обсуждение

Взаимодействие тиомочевины с солями галогенпропилами-

нов протекает по бимолекулярному механизму нуклеофильного замещения с образованием S-замещенных изотиомочевин:



Второй порядок* этой реакции определен графическим дифференцированием кинетической кривой и подтверждается постоянством констант скорости реакции, вычисленных по уравнению для необратимой реакции второго порядка при различных глубинах превращения.

В табл. I приведены константы скорости и параметры активации реакции тиомочевин с гидробромидами галогенпроизводных пропиламина. Как и следовало ожидать, гидробромид 3-бромпропиламина (I) реагирует с тиомочевинной во много раз быстрее (при 80°C в 60 раз), чем гидробромид 2-бромпропиламина (У). Это подтверждает установленный на основании анализа продуктов реакции факт, что при взаимодействии тиомочевинной с солями 2,3-дигалогенпропиламина первоначально замещается атом брома, связанный с первичным углеродным атомом. Учитывая это, в качестве реакционной серии нами выбраны гидробромиды 2-замещенных-3-бромпропиламинов (табл. I, соединения I, II, III, IV). Как следует из табл. I, наибольшая скорость взаимодействия с тиомочевинной наблюдается у гидробромида 3-бромпропиламина, а введение вицинального заместителя (брома, хлора или оксигруппы) понижает скорость этой реакции, что согласуется с литературными данными о тормозящем влиянии вицинальных электроноакцепторных заместителей на скорость бимолекулярной ре-

* В водных растворах первичные продукты реакции, соли S-(2-замещенных-3-аминопропил)изотиомочевин циклизуются в соответствующие 2-амино-5-замещенные-5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазины. Скорости этих реакций описываются уравнением для необратимой реакции первого порядка².

акции нуклеофильного замещения^{3,4}. Кроме того, можно отметить, что заместитель в β-положении уменьшает реакционную способность электрофильного центра на первичном углеродном атоме в соответствии со своим индукционным эффектом, (H > OH > Br > Cl) и соединения по реакционной способности можно расположить в ряд:

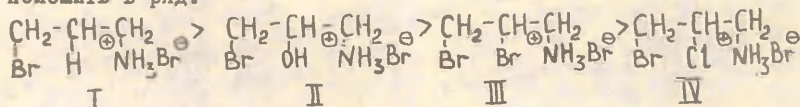


Таблица I.

Бимолекулярные константы скорости и параметры активации реакции тиомочевины ($C_0 = 0,1$ моль/л) с гидробромидами производных пропиламина ($C_0 = 0,5$ моль/л) общей формулы $\text{YCH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Br}^-$ в воде

№	Заместители		$K \times 10^5$ л/моль.сек			E	$\frac{1}{2} A$
	X	Y	100°	80°	40°		
I	H	Br	878±47	344±31	6,69±0,92	19,3±4,3	12,9±2,8
II	OH	Br	124±8	26,3±2,0	0,511±0,050	21,3±0,6	13,1±0,4
III	Br	Br	55,3±3,6	10,8±0,8	0,0875±0,0061	24,9±1,0	14,9±0,6
IV	Cl	Br	28,1±1,4	5,31±0,64	0,0511±0,0039	24,4±1,1	14,3±1,1
V	Br	H	26,5±2,1	5,86±0,83	0,0558±0,0061	24,1±2,7	14,1±1,7

Для количественной оценки взаимосвязи между строением и реакционной способностью в пределах данной реакционной серии нами использовано уравнение Тафта. На рис. I приведена зависимость логарифмов констант скорости реакции тиомочевины с гидробромидами 2-замещенных-3-бромпропиламинов от индукционных констант заместителей Тафта ($\sigma^*_{\text{CH}_2\text{X}}$). Результаты корреляции констант скоростей указанных соединений с σ^* -константами заместителей приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что между величинами, упомянутыми выше, имеется удовлетворительная корреляция. Низкие абсолютные значения реакционной константы ρ^* указывают на невысокую степень ионности переходного состояния рассматриваемой реакции.

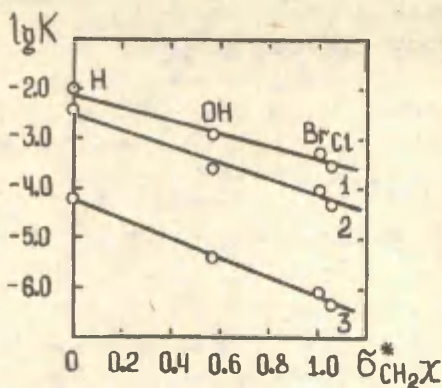


Рис.1. Зависимость $\lg K$ от σ^* -констант Тафта для реакции тиомочевинны с гидробромидами 2-замещенных-3-бромпропиламинов в воде. 1 - 100°C; 2 - 80°C; 3 - 40°C.

Результаты корреляции $\lg K$ с σ^* -константами Тафта для реакции тиомочевинны с гидробромидами 2-замещенных-3-бромпропиламинов в воде

Таблица 2.

Температура °C	ρ^*	$\lg K_0$	r	S_0
100	$-1,31 \pm 0,33$	$-2,09 \pm 0,25$	0,985	0,136
80	$-1,60 \pm 0,42$	$-2,53 \pm 0,33$	0,984	0,176
40	$-1,94 \pm 0,21$	$-4,18 \pm 0,16$	0,994	0,087

Для проверки существования для данной реакционной серии изокINETической температуры построен график зависимости энергии активации E от логарифма предэкспоненты $\lg A$ ^{5,6}. Из наклона прямой ($r = 0,959$) оценена величина изокINETической температуры $\beta = (580 \pm 20)^\circ K$. Соблюдение изокINETической зависимости было проверено также путём исследования точек попарного перекрещивания прямых в координатах $\lg K - 1/T$. Оказалось, что все указанные точки расположены в интервале от 420 до 620°K, что совпадает с приведенным выше

значением β . Величина $\beta = 620^\circ\text{K}$ оценена также из температурной зависимости реакционной константы β^* и согласуется с вышеуказанными значениями.

Исследование зависимости между логарифмами констант скорости при двух разных температурах^{5,7} показало удовлетворительную корреляцию между $\lg K_{T_1}$ и $\lg K_{T_2}$ (табл.3, рис.2).

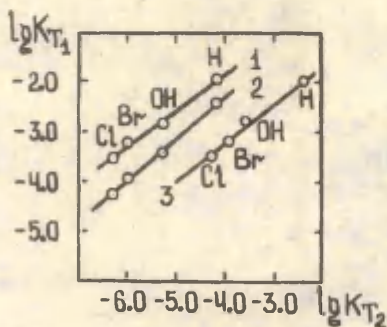


Рис.2. Изовкинетическая зависимость для реакции тиомочевины с гидробромидами 2-замещенных-3-бромпропиламинов в воде

1 - $T_1=373^\circ\text{K}, T_2=313^\circ\text{K}$;
 2 - $T_1=353^\circ\text{K}, T_2=313^\circ\text{K}$;
 3 - $T_1=373^\circ\text{K}, T_2=353^\circ\text{K}$.

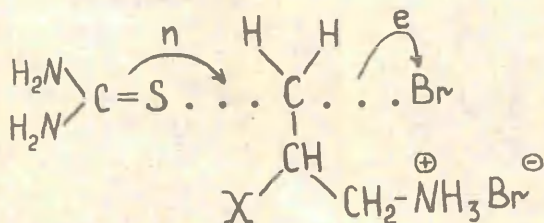
Таблица 3.
 Параметры зависимости $\lg K_{T_1} - \lg K_{T_2}$

$\lg K_{T_1} = a + \alpha \lg K_{T_2}$	r	S_0	α	T_2/T_1
$\lg K_{373} = 0,75 + 0,67 \lg K_{313}$	0,993	0,091	$0,67 \pm 0,24$	0,839
$\lg K_{353} = 0,94 + 0,82 \lg K_{313}$	0,994	0,060	$0,82 \pm 0,16$	0,887
$\lg K_{373} = 0,027 + 0,82 \lg K_{353}$	0,998	0,042	$0,82 \pm 0,13$	0,946

Как видно из табл.3, в доверительный интервал α с вероятностью $P = 0,95$ попадает отношение T_2/T_1 и не попадает 1. Из этого следует, что данная реакционная серия является изоэнтропийной.⁵

Учитывая изоэнтропийность исследованной реакционной

серии, можно сделать вывод, что изменение свободной энергии реакции в значительной мере определяется энтальпийной составляющей. Кроме того, поскольку отрицательный знак реакционной константы g^* подтверждает, что в переходном состоянии процесс ϵ несколько опережает процесс η , то изменение энтальпии реакции является следствием изменения энергии связи C - Br, на величину которой влияет электроноакцепторный эффект вицинального заместителя:



Экспериментальная часть

Тиомочевину- ^{35}S (удельная радиоактивность $100 \frac{\text{мк}}{\text{г}}$) дважды перекристаллизовывали из безводного изобутилового спирта. Воду очищали двойной перегонкой в кварцевом дистилляторе ($\text{pH} = 7,0$ при 25°C). Все гидробромиды производных пропиламина перед кинетическими исследованиями перекристаллизовывали из безводного этилового спирта до получения стабильных температур плавления. Чистоту исходных соединений подтверждали микротитрованием ионного брома по методу Фольгарда и тонкослойной хроматографией на целлюлозе и силуфоле (системы для хроматографирования: бутиловый спирт, насыщенный 12 % бромистоводородной кислотой и бутиловый спирт-уксусная кислота-вода, 4:1:5; цветные реактивы: нингидрин, иод). Свойства использованных в работе гидробромидов производных пропиламина приведены в табл.4.

Кинетические измерения проводили методом радиохроматографии на бумаге. Основы этого метода описаны ранее^{1,12}. Применяли капиллярный метод. Скорость сканирования хромото-

грамм - 2400 мм/час, ширина щели - 2 мм, счётчик- Т-25МБФЛ.
 Общая активность одной хроматограммы составляла 10 мк³⁵ S.

Таблица 4.

Свойства гидробромидов, производных пропиламина общей формулы $\text{YCH}_2\text{-CHX-CH}_2\text{NH}_3\text{Br}$

№	Замес- тители		Т. плавл. °C		Найдено % Br ^e	Формула	Вычис- лено % Br ^e
	X	Y	В	Лит.			
I	H	Br	168	169-172 ⁸	36,1	$\text{C}_3\text{H}_8\text{Br} \cdot \text{HBr}$	36,54
II	OH	Br	109	110 ⁹	34,6	$\text{C}_3\text{H}_8\text{Br} \cdot \text{O} \cdot \text{HBr}$	34,05
III	Br	Br	170	170,2 ¹⁰	26,8	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}_2 \cdot \text{HBr}$	26,86
IV	Cl	Br	149	150 ²	32,0	$\text{C}_3\text{H}_7\text{BrCl} \cdot \text{HBr}$	31,57
V	Br	H	160	157-159 ¹¹	37,0	$\text{C}_3\text{H}_8\text{Br} \cdot \text{HBr}$	36,54

Использовали хроматографическую бумагу марки "М" Ленинград-
 ской фабрики им. Володарского, время проявления - 5 суток
 при температуре 20°C в системе бутиловый спирт, насыщенный
 12 % бромистоводородной кислотой (восходящий метод). В
 этой системе наблюдалось чёткое разделение тиомочевины и
 продуктов реакции. Во всех опытах концентрация тиомочевины
 составляла 0,1 моль/л, а концентрация соли соответствующе-
 го галогенпропиламина - 0,5 моль/л. Константы скорости вы-
 числяли по уравнению для необратимых реакций второго по-
 рядка. Каждое значение константы скорости, приведенное в таб-
 ллице I, определяли как среднее из четырёх параллельных опы-
 тов. В каждом опыте число измерений константы скорости было
 не менее 10. Параметры линейных уравнений рассчитывали ме-
 тодом наименьших квадратов. Доверительный интервал всех
 данных приведён для вероятности $P = 0,95$ ^{13,14}.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М.Федосеев, В.В.Иваненков, В.Н.Бочкарёв, Изв.вузов, сер.хим. и хим.технол., 3, 484 (1960).
2. В.М.Федосеев, В.С.Чурилин, ЖОрХ, 8, 2434 (1972)
3. J.Hine, W.H.Brader, J.Am.Chem.Soc., 75, 3964 (1953)
4. J.Hine, S.J.Ehrenson, W.H.Brader, J.Am.Chem.Soc., 78, 2282 (1956)
5. В.А.Палы, Основы количественной теории органических реакций, изд."Химия", Ленинград, 1967.
6. R.C.Petersen, J.Org.Chem., 31, 533 (1966)
7. O.Ekner, Coll.Czech.Chem.Comm., 29, 1094 (1964)
8. P.C.Schaefer, J.Am.Chem.Soc., 77, 5929 (1955)
9. H.J.Roth, Archiv.Pharm., 1959, N 2, 76.
10. M.Weizmann, L.Haskelberg, S.Malkova, Z.physiol.Chem., 184, 241 (1929)
11. M.T.Leffer, R.Adams, J.Am.Chem.Soc., 59, 2252 (1937)
12. В.Л.Василевский, Е.Д.Свердлов, В.М.Федосеев, А.Б.Силаев, ЖОХ, 33, 2397 (1963)
13. К.Доерфель, Статистика в аналитической химии, изд."Мир", М., 1969
14. Л.З.Румшиский, Математическая обработка результатов эксперимента, изд."Наука", М., 1971.

ЭФФЕКТ ЗАРЯДА В РЕАКЦИИ
АЦЕТИЛХОЛИНЭСТЕРАЗНОГО ГИДРОЛИЗА АЦЕТАТОВ

(Предварительное сообщение)

Я.Л.Ярв, Т.А.Кесватера, А.А.Аавиксаар

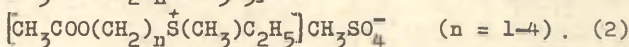
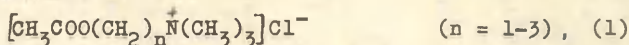
Кафедра органической химии Тартуского
государственного университета, г.Тарту, ЭССР

Сектор биохимии Института кибернетики
АН ЭССР, г. Таллин

Поступило 15 ноября 1976 г.

Показано, что влияние анионного центра ацетилхолинэстеразы на скорость ферментативного гидролиза катионных субстратов полностью компенсирует невыгодность введения заряда ониевого заместителя в гидрофобную фазу фермента.

С целью изучения закономерностей проявления анионного центра в специфичности действия ацетилхолинэстеразы в настоящей работе изучена кинетика ферментативного гидролиза субстратов



Зависимость логарифма бимолекулярной константы скорости ацетилхолинэстеразного гидролиза этих субстратов от n показана на рисунке 1. Из этого рисунка видно, что с наибольшей скоростью гидролизуются ацетилхолин и его сульфониевый структурный аналог с $n = 2$. Это обычно связывают с максимальным влиянием анионного центра в результате точного геометрического соответствия структуры ацетилхолина взаимному расположению эстеразного и анионного центров фермента¹⁻³. Зависимость $\lg k_{II}$ от строения субстрата, однако, определяется не только взаимодействием между катионной группой замести-

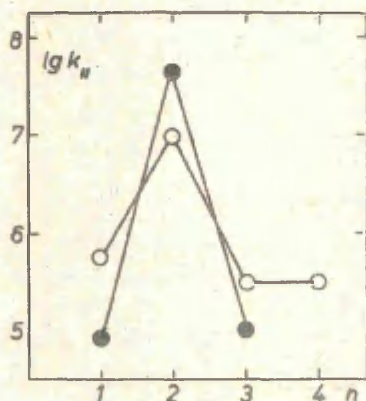


Рис. 1. Зависимость логарифма бимолекулярной константы скорости ацетилхолинэстеразного гидролиза ацетатов

$$[\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_n\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl} \quad (\bullet)$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_n\overset{+}{\text{S}}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]\text{CH}_3\text{SO}_4^- \quad (\circ)$$

от длины полиметиленовой цепочки, разделяющей отрицательный атом заместителя от реакционного центра субстрата. Условия опытов: pH 7,5, 0,15 М КС1 темп. 25,0°C.

теля и анионным центром фермента. Недавно нами было показано⁴, что влияние электроотрицательной уходящей группы на бимолекулярную константу скорости ацетилхолинэстеразного гидролиза ацетатов CH_3COOX описывается уравнением

$$\lg k_{II}^X = c + \rho^* \sigma_X^* + \rho \bar{\pi}_X, \quad (3)$$

где $\rho^* \sigma_X^*$ и $\rho \bar{\pi}_X$ — вклады индукционного влияния и гидрофобности заместителя X. Вклад специфического влияния анионного центра в случае субстратов с катионной группой в заместителе X можно определить как отклонение экспериментальной величины $\lg k_{II}^{X+}$ от уравнения (3):

$$\Theta = \lg k_{II}^{X+} - (c + \rho^* \sigma_{X+}^* + \rho \bar{\pi}_{X+}). \quad (4)$$

В расчете Θ по этой формуле использовали полученные ранее⁴ значения констант c , ρ^* и ρ . Постоянные σ^* и $\bar{\pi}$ аммониевых и сульфониевых заместителей заимствованы из литературы⁵⁻⁷.

На рисунке 2 показана зависимость Θ от n для серий субстратов (1) и (2). Из этого рисунка видно, что специфическое влияние катионного заместителя не зависит от природы ониевой группы ($-\overset{+}{N}$ или $-\overset{+}{S}$) и в промежутке n от 2 до 4 величина Θ остается постоянной, составляя в среднем 9,8 единиц. Соединения с $n=1$ выпадают из этой закономерности, имея значения Θ , более чем на три порядка меньше, чем у остальных субстратов. Таким образом, характер зависимости Θ от расстояния между катионной группой и реакционным центром субстрата не согласуется с укоренившимся в литературе представлением, согласно которому влияние заряда в субстратах ацетилхолинэстеразы сводится лишь к электростатическому притяжению между анионным центром на активной поверхности фермента и катионной группой заместителя.

Так как введение катионного заряда в гидрофобный заместитель уменьшает его π -константу на 5,7 единиц⁷, то в реакции субстрата с ферментом, имеющим гидрофобный активный центр, логарифм константы скорости должен уменьшаться на $-5,7\psi$ единиц, где ψ характеризует гидрофобность активного центра фермента, согласно уравнению (3). Для реакции ацетилхолинэстеразы с ацетатами⁴ $\psi = 1,64$ и соответствующий отрицательный инкремент в величине $\lg k_{II}$, связанный с невыгодностью введения ионного заряда в гидрофобную фазу активного центра, имеет значение $-9,4$.

Для изученных субстратов с $n \geq 2$ этот инкремент скомпенсирован специфическим эффектом анионного центра, \ominus , равным $+9,8$. В результате этого способности катионных и незаряженных субстратов взаимодействовать с активной поверхностью фермента становятся одинаковыми.

Отметим, что аналогичная картина наблюдалась и в реакции ацетилхолинэстеразы с фосфорорганическими ингибиторами $[(C_2H_5O)_2P(O)S(CH_2)_n\overset{\ominus}{S}(CH_3)C_2H_5]CH_3SO_4^{\ominus}$. В этом случае уходящая группа реагента взаимодействует в активном центре ацетилхолинэстеразы с участком, гидрофобность которого характеризуется значением $\psi = 0,6$, и инкремент $-5,7\psi$ составляет $-3,4$, что также меньше вклада $\ominus = +3,6$ в уравнении (4) для этих ингибиторов (см. рис. 2).

Таким образом, характерной для специфичности ацетилхолинэстеразы является полная компенсация эффекта "антигидрофобности" катионного заряда, что и является, по-видимому, основной функцией анионного пункта в активном центре этого фермента. В результате этого ацетилхолинэстераза может использовать гидрофобность субстрата как фактор селективности действия и одновременно сохраняет способность эффективно взаимодействовать с реагентами, содержащими ониевые группировки в заместителе. Это позволяет ей выполнять свою биологическую роль в высокоэффективном гидролизе ацетилхолина, который, как медиатор нервного возбуждения должен обладать хорошей растворимостью в водной среде.

Более подробное обсуждение результатов кинетических

измерений и физического содержания θ , а также модель активного центра ацетилхолинэстеразы, позволяющая объяснить наблюдаемые эффекты заряда, будут опубликованы особо.

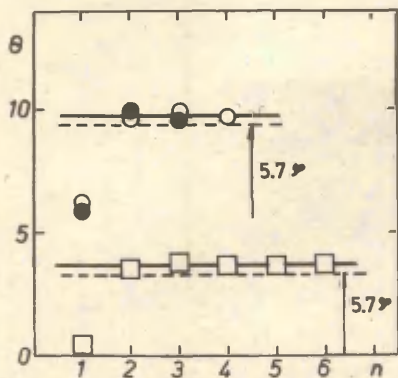


Рис. 2. Зависимость эффекта заряда от n в бимолекулярных константах скорости реакции ацетилхолинэстеразы с субстратами $[\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}^-$ (●), $[\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{S}^+(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ (○) и ингибиторами $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S}^+(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ (□). Данные по ингибированию приведены в литературе⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. I.B.Wilson, in Cholinergic Ligand Interactions (D.J.Triggle, J.F.Moran, E.A.Barnard, ed-s), Academic Press, New York, London 1971, p. 1-18.
2. В.А.Яковлев, Кинетика ферментативного катализа, Наука, Москва 1965, Глава 10.
3. С.Н.Голиков, В.И.Розенгарт, Холинэстеразы и анти-холинэстеразные вещества, Медицина, Ленинград 1964.
4. J.Järv, T.Kesvatera, A.Aaviksaar, Eur. J. Biochem., 67, 315 (1976).
5. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц.способн. орган. соедин. 10, 497 (1973).
6. Я.Л.Ярв, А.А.Аавиксаар, Н.Н.Годовиков, Н.А.Морозова, Реакц. способн. орган. соедин., 9, 813 (1972).
7. П.Сикк, А.Аавиксаар, А.Абдувахабов, Изв. АН ЭССР, химия-геология, в печати.
8. Я.Л.Ярв, А.А.Аавиксаар, Н.Н.Годовиков, Д.И.Лобанов, Биоорган. химия, 3, № 2 (1977).
9. F.Bergmann, Advances in Catalysis, 10, 130 (1958).
10. I.B.Wilson, F.Bergmann, J. Biol. Chem., 185, 479 (1950).

УДК 542.957.2:542.971.2+547.314.2

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ АЦЕТИЛЕНА С ФЕНИЛМАГНИЙ-
БРОМИДОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТИЛАМИНА И БЕЗ КАТАЛИЗАТОРА

М. Лопп, Э. Отса, В. Пяллин, А. Туулметс
Тартуский государственный университет, кафедра
органической химии, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 24 декабря 1976 г.

Изучена кинетика реакции ацетиленов с фенилмагнийбромидом в этиловом эфире и тетрагидрофуране по выделению бензола и по поглощению ацетиленов в ходе реакции. Измерения проводились в присутствии добавок триэтиламина и без катализатора. Триэтиламин оказывает сильное ускоряющее влияние на реакцию в этиловом эфире. В тетрагидрофуране каталитический эффект относительно мал. Подтвержден механизм реакции, заключающийся в первоначальном образовании магнийбромацетиленов и его последующем диспропорционировании в димагнийдибромацетилен, который находится в равновесии с первым. Определены константы скорости элементарных стадий реакции в этиловом эфире и тетрагидрофуране, также оценена каталитическая константа триэтиламина для реакции в этиловом эфире. Выяснен механизм каталитического действия триэтиламина.

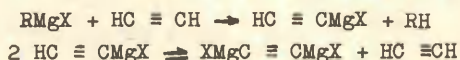
I. В в е д е н и е .

Известно^{1,2}, что добавки третичных аминов заметно ускоряют реакции алкилмагнийгалогенидов с I-гексином. Недавно Пяллин и Ляэне³ обнаружили весьма сильное каталитическое влияние некоторых аминов на поглощение ацетиленов в эфирном растворе фенилмагнийбромида. В нашем предыдущем сообщении⁴ мы описали влияние аминов и других оснований на скорость реакции ацетиленов с фенилмагнийбромидом. Мы пришли к выводу, что система фенилмагнийбромид-триэтиламин в этиловом

эфире является наиболее эффективным реактивом для синтеза магнийгалогенидов ацетиленового ряда.

Продукт реакции ацетилена с реактивом Гриньяра, представляющий собой смесь магнийбромацетилена и димагнийдибромацетилена (так называемый комплекс Иоцича), является важным реагентом при синтезе ацетиленовых соединений. Поскольку реакция ацетилена с магнийорганическими соединениями протекает медленно, а соотношение выходов продуктов зависит от условий проведения реакции, весьма желательно иметь как можно более полные сведения о механизме реакции и влиянии катализатора, чтобы управлять ходом реакции.

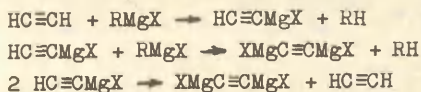
В ранней литературе предложена⁵⁻⁷ схема реакции, согласно которой димагнийдибромацетилен образуется в две стадии:



Первичным продуктом реакции является магнийбромацетилен, который затем равновесно диспропорционируется с образованием димагнийдибромацетилена.

Клейнфеллер и Ломан⁸ изучили кинетику выделения этана в ходе реакции ацетилена с этилмагнийбромидом в изоамиловом эфире. При постоянном давлении ацетилена в системе выделение этана точно описывалось уравнением реакции первого порядка. Так было доказано образование магнийбромацетилена в первой стадии реакции и его последующее диспропорционирование. К сожалению, авторы не следили за ходом реакции достаточно долго, чтобы обнаружить установление равновесия между моно- и димагнийбромпродуктами.

Позже, Джоунс и сотр.⁹ предложили, однако без каких-либо доказательств, следующую схему реакции:



и поставили под сомнение существование упомянутого выше равновесия, так как им не удалось воспроизвести синтез магнийбромацетилен из димагнийдибромацетилен под повышенным давлением ацетилен, описанный Гриньяром и сотр.⁷

Мы исследовали кинетику реакции ацетилен с фенилмагниибромидом одновременно по расходованию ацетилен и выделению бензола в ходе реакции. Концентрация ацетилен в реакционной смеси поддерживалась постоянной применением постоянного давления ацетилен в реакционном сосуде в течение всей реакции. В качестве реакционной среды применялись этиловый эфир и тетрагидрофуран. Кинетические измерения проводились в присутствии различных добавок триэтиламина, а также без добавления катализатора.

2. Некаталитическая реакция в этиловом эфире.

Как видно на рис. I, выделение бензола в ходе реакции подчиняется закону реакции первого порядка. Для концентрации бензола в реакционной смеси зависимость в координатах $\ln(\Delta[C_6H_6] / \Delta t) - t$ является прямой, наклон которой с обратным знаком, согласно Рудакову¹⁰, равняется константе скорости первого порядка. Следовательно, в результате первого этапа данной реакции образуется магнийбромацетилен как и в случае реакции с этилмагниибромидом⁸. Расход ацетилен, как видно на этом же рисунке, следует более сложному закону, что обусловлено освобождением ацетилен в ходе последующей реакции диспропорционирования магнийбромацетилен.

Константы скорости первого порядка, характеризующие реакцию образования магнийбромацетилен (таблица I), вычислены из данных по выделению бензола дифференциальным методом Рудакова¹⁰ (ср. рис. I). Бимолекулярные константы скорости реакции получены делением констант скорости первого порядка на концентрацию ацетилен в растворе.

Порядок реакции по реагентам проверялся в специальных

Константы скорости реакции фенолмагнийбромида с ацетиленом Таблица I

№ экп.	Темп., С	Фенолмагний-бромид	Концентрация моль/л триэтил-амина	Ацетилен	k ₁ · 10 ⁵	k _{II} · 10 ⁴	"Кат"	[BrMgC≡CMgBr]	
								[BrMgC≡CMgBr]	[HC≡CMgBr]
I	20	3	0,49	—	0,225	0,43	—
2	20	0,90	—	0,225	0,88	0,39	—
3	20	2,00	—	0,268	1,45	0,54	—
4	0	1,04	—	0,655	0,23	0,035	—
5	20	1,04	—	0,232	1,00	0,43	—
6	20	1,05	—	0,171	0,75	0,44	—
7	30	1,04	—	0,090	0,84	0,93	—
8	20	1,02	0,0603	0,185	7,10	3,84	I,13	4,8	4,8
9	20	1,02	0,0005	0,185	10,3	5,56	I,03	6,0	6,0
10	20	1,02	0,0006	0,191	10,5	5,50	0,84	5,3	5,3
11	20	1,05	0,0010	0,178	21,2	11,9	I,15	4,1	4,1
12	20	0,64	0,0011	0,240	26,2	10,9	0,95	4,0	4,0
Тетрагидрофуран									
13	20	1,06	—	0,361	18,4	5,11	—	0,5	0,5
14	20	1,06	0,21	0,352	34,8	9,9	0,0023	0,4	0,4
15	20	1,06	0,40	0,292	42,9	14,7	0,0024

экспериментах. Для изменения концентрации ацетилен в реакционной смеси, в реакционный сосуд до впуска ацетилен вводилось определенное количество аргона (см. экспериментальную часть). Затем в течении 10 часов регистрировалась кривая выделения бензола и определялась начальная скорость реакции. Зависимость последней от концентрации ацетилен описывается прямой, проходящей через начало координат (рис.2), что свидетельствует о первом порядке реакции по ацетилену. Порядок реакции по магниорганическому соединению является также первым, так как бимолекулярная константа скорости практически не изменяется в промежутке концентраций фенилмагнибромид от 0,5 до 2 М (опыты I-3 в таблице I). Незначительный рост константы скорости при высоких концентрациях реагента может быть связан с изменением состояния реактива Гриньяра (ассоциация, диэлектрическая проницаемость раствора и т.д.).

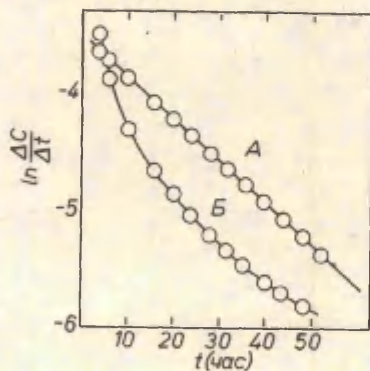


Рис. I

Дифференциальные кривые выделения бензола (А) и расходования ацетилен (Б) в реакции ацетилен с фенилмагнибромидом.

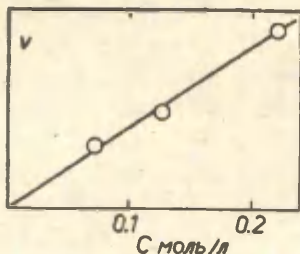
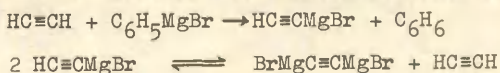


Рис. 2

Зависимость начальной скорости реакции (по выделению бензола) от концентрации ацетилена в реакционной смеси.

О механизме реакции можно судить по зависимости количества выделенного бензола от количества поглощенного ацетилена (см. рис. 3А). В самом начале реакции выделяется I моль бензола на I моль расходуемого ацетилена. Затем, с накоплением магнийбромацетилена, становится заметной последующая реакция диспропорционирования, сопровождаемая выделением одной молекулы ацетилена на две молекулы магнийбромацетилена. Далее выделяется два моля бензола на моль ацетилена, что соответствует образованию димагнийдибромацетилена в итоге реакции. В то же время выделение бензола является процессом первого порядка.

Следовательно, можно принять следующую схему реакции:



Наличие равновесия во второй стадии реакции следует из зависимости концентраций продуктов реакции от времени. Из стехиометрии реакции, независимо от наличия или отсутствия равновесия, вытекают следующие соотношения

$$[\text{HC}\equiv\text{CMgBr}] = 2 [\text{HC}\equiv\text{CN}]_{\text{расх}} - [\text{C}_6\text{H}_6]$$

$$[\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}] = [\text{C}_6\text{H}_6] - [\text{HC}\equiv\text{CN}]_{\text{расх}}$$

где через $[\text{HC}\equiv\text{CN}]_{\text{расх}}$ обозначено количество поглощенного ацетилена в молях, отнесенное к I литру раствора.

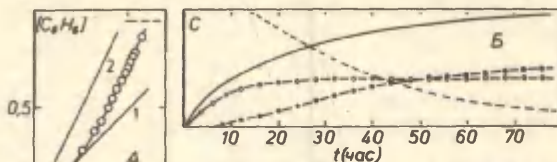
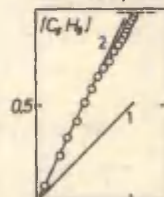


Рис.3. Некаталитическая реакция в этиловом эфире

$|C_6H_6|$
0,5
 $|HC \equiv CH|_{расх}$



0,5
 $|HC \equiv CH|_{расх}$

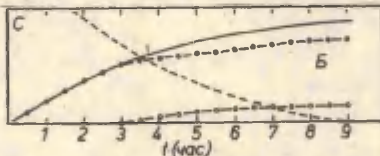
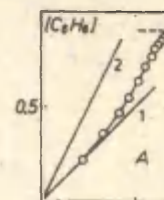


Рис.4. Реакция в этиловом эфире в присутствии 0,03 моль% триэтиламина



0,5
 $|HC \equiv CH|_{расх}$

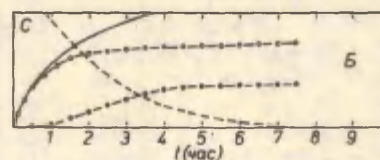


Рис.5. Некаталитическая реакция в тетрагидрофуране

Рис. 3-5. Абсолютные (Б) и относительные (А) кинетические кривые для реакции ацетилена с фенилмагни-бромидом в разных условиях.

А - зависимость количества выделенного бензола от количества поглощенного ацетилена. Прямые 1 и 2 имеют наклон равный 1 или 2. — активная начальная концентрация фенил-магнибромида.

Б - зависимости концентраций реагентов от времени:
—— расход ацетилена, — фенилмагнибромид, - - - магнибромацетилен, -•- димагниддибромацетилен.

Изменение рассчитанных таким образом концентраций магнийбромацетиленов и димагнийдибромацетиленов во времени изображена на рис. 3Б. Хотя нам не удалось следить за ходом реакции до полного установления равновесия, очевидно, что постоянство концентрации магнийбромацетиленов в течении почти трех полупериодов реакции (по фенилмагнийбромиду) не может быть объяснено, исходя из схемы двух последовательных необратимых реакций.

Из констант скорости, определенных по выделению бензола при разных температурах (опыты 4-7, табл. I), можно оценить термодинамические параметры активации реакции образования магнийбромацетиленов:

$\Delta H^\ddagger = 8,7$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -25$ энтр. ед., $\Delta G^\ddagger = 16$ ккал/моль. Найденное значение энергии активации близко значению, определенному Клейнфеллером и Ломаном⁸ для реакции ацетиленов с этилмагнийбромидом ($\Delta G^\ddagger = 7,5$ ккал/моль). Относительно большее изменение энтропии в ходе активации согласуется с предположением о циклическом переходном состоянии реакций магнийорганических соединений с ацетиленовыми соединениями^{II}.

3. Катализ триэтиламином в этиловом эфире.

Добавки триэтиламина к раствору фенилмагнийбромида уже в ничтожном количестве вызывает резкое изменение как скорости так и наблюдаемой картины реакции. Типичный пример кинетических кривых каталитической реакции приведен на рис. 4АБ. В начале реакции выделяется точно две молекулы бензола на одну молекулу потребленного ацетиленов, что соответствует образованию димагнийдибромацетиленов. После протекания первого полупериода реакции в реакционной смеси начинает накапливаться магнийбромацетилен и кривая бензол-ацетилен отклоняется от прямой с наклоном равным двум. В то же время реакции

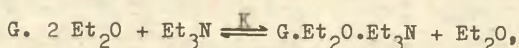
имеет первый порядок по выделению бензола. Следовательно, добавки триэтиламина наиболее сильно катализируют процесс образования димагнийдибромацетилена, а первый этап реакции, сам по себе также ускоряясь, тем не менее становится скоростью определяющей стадией процесса.

Что касается деталей механизма реакции, то имеющиеся зависимости не позволяют строго различать механизм с последующим равновесием между моно- и димагнийдибромацетиленами от механизма с последующей реакцией магнийдибромацетилена со второй молекулой реактива Гриньяра. Учитывая же механизм реакции в некаталитическом случае (раздел 2), можно предположить, что триэтиламин ускоряет все элементарные реакции данного процесса, причем больше всего ускоряются реакции диспропорционирования и обратная последней реакция димагнийдибромацетилена с ацетиленом. Вследствие этого к концу реакции в реакционной смеси образуется заметное количество магнийдибромацетилена.

В таблице I приведены соотношения рассчитанных концентраций димагнийдибромацетилена и магнийдибромацетилена в конце реакции, принимая за последний момент выделения теоретического количества бензола. Разумеется, концентрации продуктов в этот момент необязательно равновесны. Кроме того, следует учесть, что под конец реакции из реакционной смеси выделяется маслянистый слой, состоящий главным образом из димагнийдибромацетилена. Гетерогенность реакционной смеси может замедлять установление равновесия.

Константы скорости реакции, определенные по выделению бензола приведены в таблице I. Прирост константы скорости в случае добавок триэтиламина пропорционален содержанию катализатора в реакционной смеси, как видно из постоянства формальной каталитической константы в таблице I. Это возможно, если только ничтожная доля катализатора связана в комплексе или же когда он практически полностью связан с субстратом. Последнее предположение кажется более правдоподобным.

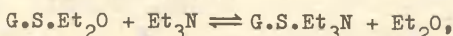
Дока нет сведений о константе равновесия перекоординации



$$K = \frac{[G \cdot Et_2O \cdot Et_3N] [Et_2O]}{[G \cdot 2Et_2O] [Et_3N]}$$

где G — фенилмагнийбромид.

Однако, из экспериментальных данных Финка¹² можно оценить $K \approx 10$ для равновесия



где G — этилмагнийбромид и S — I-этокси-2-метилбутан.

В растворе фенилмагнийбромида в этиловом эфире как фенильный радикал так и координированная с атомом магния молекула этилового эфира оказывают значительно меньшее стерическое препятствие к координации второй молекулы основания, чем в случае комплекса этилмагнийбромида с I-этокси-2-метилбутаном. Другими словами, фенилмагнийбромид с этиловым эфиром в качестве лиганда должен проявлять значительно большую эффективную кислотность (см. работы^{4, 13}). Показано, что разность эффективных основностей двух оснований линейно зависит от показателя эффективной кислотности субстрата⁴. Следовательно, в случае фенилмагнийбромида в этиловом эфире триэтиламин значительно более сильное основание по сравнению с этиловым эфиром, чем в условиях упомянутого выше эксперимента Финка. Поэтому можно предположить, что в нашем случае константа равновесия пересольватации $K \gg 10$.

Присутствующий в реакционной смеси триэтиламин в ходе реакции распределяется между фенилмагнийбромидом и продуктами реакции — магнийбромацетиленом и димагнийдибромацетиленом. Хотя при строгом подходе это не совсем верно, все же в первом приближении можно принять эффективные кислотности последних равными кислотности фенилмагнийбромида. В таком случае можно допустить, что в течении всей реакции постоянная доля фенилмагнийбромида присутствует в виде комплекса с триэтиламином. Тогда, наблюдая за ходом реакции по выделению бензола, имеем

$$v = \frac{d([G]_0 - [G])}{dt} = k[G \cdot 2Et_2O][HC \equiv CH] +$$

$$+ k_{kat}[G \cdot Et_2O \cdot Et_3N][HC \equiv CH] = k[G \cdot 2Et_2O][HC \equiv CH] +$$

$$+ k_{kat} \frac{K}{[Et_2O]} [Et_3N][G \cdot 2Et_2O][HC \equiv CH]$$

и каталитическая составляющая константы скорости дается выражением

$$k_{II \text{ kat}} = k_{kat} \frac{K}{[Et_2O]} [Et_3N].$$

По грубой оценке, основанной на немногочисленных определениях плотности растворов реактива Гриньяра, примем, что концентрация этилового эфира в I M растворе фенилмагниобромида равняется 7 M. Исходя из этого можно попытаться оценить значение истинной каталитической константы. Наш расчет показывает, что при заданных значениях $K \geq 100$ каталитическая константа практически постоянна и равна $1,1 \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, что является наиболее вероятным значением константы скорости реакции комплекса $C_6H_5MgBr \cdot Et_2O \cdot Et_3N$ с ацетиленом в этиловом эфире при $20^\circ C$.

4. Реакция в тетрагидрофуране

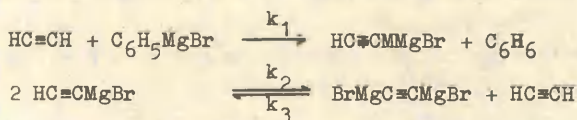
В тетрагидрофуране реакция образования магнибромацетилена заметно ускоряется по сравнению с тем, что имеет место в растворе в этиловом эфире, однако ускоряющее влияние тетрагидрофурана на реакцию диспропорционирования значительно слабее, вследствие чего в тетрагидрофуране образуется смесь продуктов с преобладанием магнибромацетилена. Другой отличительной чертой реакции в тетрагидрофуране является весьма слабый каталитический эффект триэтиламина (см. табл. I), причем в случае добавок катализатора форма кинетических кривых

реакции (рис.5) не изменяется. Эквимолекулярная по отношению к фенилмагнийбромиду добавка триэтиламина вызывает ускорение реакции только в 4 раза. В это же время в растворе этилового эфира такое же ускорение реакции достигается уже добавкой 0,04 моль% триэтиламина. Это показывает, что по отношению к фенилмагнийбромиду эффективные основности тетрагидрофурана и триэтиламина довольно близки и небольшая в данном случае каталитическая активность триэтиламина проявляется еще слабее, так как равновесие перекоординации, по-видимому, не смещено в сторону образования аминного комплекса.

Что касается механизма реакции в тетрагидрофуране, то на рис. 5 Б достаточно отчетливо наблюдается образование диметилмагнийдибромацетилен в результате последовательной реакции и дальнейшее постепенное установление равновесия с магнийдибромацетиленом.

5. Механизм катализа.

Константы скорости, приведенные в таблице I, определены из данных по выделению бензола в ходе процесса и характеризуют таким образом только реакцию образования магнийдибромацетилен. Влияние растворителя и катализатора на весь процесс в целом можно описать, если известны значения констант скорости для всех элементарных стадий, соответствующих схеме:



Примененная нами экспериментальная методика не позволяет получить достаточно точных исходных данных для сложных кине-

точных расчетов. Тем не менее, нам удалось оценить константы скорости k_2 и k_3 для некаталитической реакции в этиловом эфире и для экспериментов в тетрагидрофуране.

Согласно вышеприведенной схеме, скорость поглощения ацетилена в реакционной смеси должна описываться уравнением

$$\frac{d [\text{HC}\equiv\text{CH}]_{\text{расх}}}{dt} = k_1 [\text{HC}\equiv\text{CH}] [\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}] - k_2 [\text{HC}\equiv\text{CMgBr}]^2 + k_3 [\text{HC}\equiv\text{CH}] [\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}] .$$

В ходе реакции концентрация ацетилена в растворе оставалась постоянной, концентрации магнийбромацетилена и диматгнийдибромацетилена рассчитывались на основании стехиометрии реакции (см. раздел 2), константа k_1 была определена отдельно из кинетической кривой выделения бензола, а скорость реакции определялась дифференцированием на отрезке кривой расщепления ацетилена. Последний прием приводит к хорошему приближению, если результат относить к усредненному времени отрезка¹⁰. Величины k_2 и k_3 $[\text{HC}\equiv\text{CH}]$ были найдены как наклон прямой и ее начальная ордината, соответственно, в координатах

$$\left(\frac{\Delta [\text{HC}\equiv\text{CH}]_{\text{расх}}}{\Delta t} - k_1 [\text{HC}\equiv\text{CH}] [\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}] / [\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}] - [\text{HC}\equiv\text{CMgBr}]^2 / [\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}] \right) ,$$

которые на рис. 6 обозначены через Y и X соответственно. Этот же рисунок, приведенный в качестве примера определения k_2 и k_3 , подтверждает правильность вышеприведенного уравнения и принятого механизма реакции.

Найденные таким образом константы скорости элементарных реакций приведены в таблице 2.

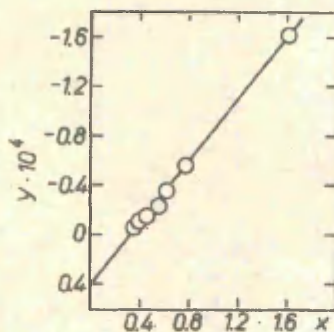


Рис. 6

Определение констант скорости k_2 и k_3 реакции в этиловом эфире. Обозначения X и Y см. в тексте.

Таблица 2

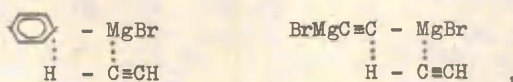
Константы скорости для элементарных стадий реакции ацетилена с фенилмагниибромидом

Растворитель	Добавка амина в моль %	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_3 \cdot 10^4$
этиловый эфир	-	0,43	1,2	2
этиловый эфир	0,03	4,4
тетрагидрофуран	-	1,8	2,8	8
тетрагидрофуран	20	3,4	5,3	20

Значения констант k_3 наименее точны, однако из данных для реакции в тетрагидрофуране видно, что триэтиламин примерно одинаково ускоряет все стадии реакции. Этого и следовало ожидать на основании предположения о приблизительно равных эффективных кислотностях фенилмагниибромида, магниибромаце-

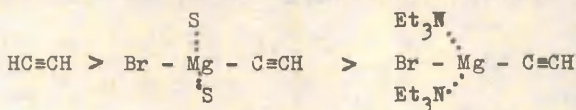
тилена и диматнийдибромацетилен (см. выше). Заслуживает внимания то, что при переходе из этилового эфира в тетрагидрофуран константы k_1 и k_3 увеличиваются около 4 раз, а скорость реакции диспропорционирования возрастает только в 2,3 раза. На наш взгляд именно этот факт подтверждает принятый механизм реакции и одновременно раскрывает сущность влияния триэтиламина на процесс образования комплекса Иоцича.

В реакциях фенилмагнибромиды или диматнийдибромацетилен с ацетиленом, переходные состояния которых можно изобразить следующим образом

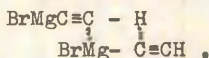


замена сольватирующего лиганда у атома магния на более сильное основание вызывает увеличение нуклеофильности органического радикала магниорганического соединения, что приводит к росту скорости реакции. Координация ацетиленового углерода с атомом магния в переходном состоянии имеет, по-видимому, меньшее значение, как указывалось и ранее на основании кинетических изотопных эффектов ^{11, 14, 15}.

Кислотность и соответственно, реакционная способность ацетиленовых соединений в данной системе падает в ряду



В реакции диспропорционирования, переходное состояние которой имеет, по-видимому, следующее строение



одна молекула магнибромацетилен участвует в роли ацетиленового соединения, а другая молекула как магниорганическое соединение. Следовательно, при замене координирующего растворителя на более эффективное основание, например, этилового

эфира на тетрагидрофуран, появляется с одной стороны катализ реакции диспропорционирования, а с другой стороны ингибирование реакции вследствие снижения кислотности ацетиленового водорода. Поэтому увеличение константы скорости реакции диспропорционирования при переходе из этилового эфира в тетрагидрофуран уступает росту констант скоростей остальных элементарных реакций.

Малые добавки триэтиламина катализируют реакцию диспропорционирования по пути, характеризуемому наличием такого активированного состояния, в котором комплекс магнийбромацетилен с катализатором выступает в роли магнийорганического соединения. Большие добавки триэтиламина, приводящие к комплексованию с амином практически всех частиц, должны понижать каталитический эффект последнего на реакцию диспропорционирования. Можно ожидать также, что такие добавки триэтиламина смещают равновесие в сторону образования магнийбромацетилен, как это и наблюдается в растворах тетрагидрофурана.

Данные в таблице 2 позволяют также оценить значения констант равновесия между магнийбромацетиленом и димагнийдибромацетиленом. Для раствора в этиловом эфире получается значение 0,74 и для тетрагидрофурана - 0,35. Далее можно рассчитать соотношение равновесных концентраций димагнийдибромацетилен и магнийбромацетилен в условиях нашего эксперимента (учитывая концентрацию ацетилен). В растворах тетрагидрофурана это соотношение должно быть около 0,5, а в этиловом эфире 1,4 - 1,6. Сопоставление расчетных данных с экспериментальными (см. таблицу I) обнаруживает хорошее совпадение в случае тетрагидрофурана, однако в растворе этилового эфира образуется значительно большее количество димагнийдибромацетилен, чем это предсказывается расчетом. На наш взгляд это вызвано выделением димагнийдибромацетилен из раствора, происходящим, в условиях нашего эксперимента, в конечный период реакции. Это смещает равновесие в сторону образования димагнийдибромацетилен, или же существенно замедляет реакцию димагнийдибромацетилен с ацетиленом.

В тетрагидрофуране, где растворимость диметилдигидроацетилена выше, такое не наблюдается.

6. Экспериментальная часть.

Реактивы. Фенилмагнибромид готовился и анализировался по стандартной методике¹⁶ в этиловом эфире или тетрагидрофуране. Этиловый эфир сушился над пятиокисью фосфора, а тетрагидрофуран над КОН. Растворители перегонялись из раствора реактива Гриньяра непосредственно перед употреблением в атмосфере чистого сухого аргона.

Ацетилен очищался пропусканием через концентрированную серную кислоту и через колонку с активированным углем. Перед поступлением в реакционный сосуд ацетилен сушился в колонках с безводным хлористым кальцием и КОН.

Триэтиламин сушился над КОН, перегонялся над реактивом Гриньяра и подвергался фракционированной перегонке. Чистота, определенная методом ГЖХ, не менее 99,2%.

Методика эксперимента. Реакция фенилмагнибромидом с ацетиленом проводилась в термостатированной при 20°C конической колбе (100 мл) с металлической притертой пробкой с нормальным шлифом и с отводом и краном для подачи ацетилена. Пробка была снабжена резиновой мембраной через которую при помощи медицинского шприца отбирались пробы насыщенных паров реакционной смеси для анализа, а также вводился катализатор. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось быстродействующей магнитной мешалкой.

Перед опытом в реакционную колбу вводили около 5 г чистого толуола в качестве внутреннего стандарда для газохроматографического анализа, затем 50 мл раствора фенилмагнибромидом и рассчитанное количество триэтиламина. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 минут для вытеснения инертного газа, затем быстро заменили холодильник на пробку с мембраной, охлаждали сосуд и помещали его в термостат. Колба присоединилась с автоматическим электронным регистрирующим газометром, позволяющим непрерывно

следить за изменением объема ацетилен. В начале регистрировался объем ацетилен, ушедший на заполнение колбы. После включения мешалки записывался расход ацетилен на насыщение раствора, а затем следовала кривая дальнейшего поглощения ацетилен.

Кинетические кривые по выделению бензола строились по данным газохроматографических анализов проб (около 0,25 мл) паров, взятых периодически из реакционной колбы. Анализ проводился при помощи хроматографа "Хром-2" на колонке с полиэтиленгликолем 4000 (10%) на хромосорбе А. Запись хроматограмм была интегральной. Отдельно было проверено наличие линейной зависимости между площадью пика бензола на хроматограмме пара и его концентрацией в растворе.

Л и т е р а т у р а .

1. J.H.Wotiz, C.A.Hollingsworth, R.E.Dessy, L.C.Lin, J. Org. Chem., 23, 218 (1958)
2. J.H.Wotiz, C.A.Hollingsworth, A.W.Simon, J. Org. Chem., 24, 1202 (1959)
3. В. Пяллин, А. Ляэне, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 332. 164 (1974)
4. В. Пяллин, А. Ляэне, У. Таммару, А. Туулметс, Реакц. способн. орг. соед., 13, вып. I(45), 141 (1976)
5. R.Lespieau, Compt. rend., 179, 1606 (1924)
6. R.Lespieau, Bull. soc. chim. Fr., 4, 39, 991 (1926)
7. V.Grignard, L.Lapayre, Tcheou Faki, Compt. rend., 187, 517 (1928)
8. H.Kleinfeller, H.Lohmann, Ber., 71, 2608 (1938)
9. E.R.H.Jones, L.Skatteböl, M.O.Whiting, J. Chem. Soc., 1956. 4756
10. Е.С. Рудаков, Кинетика и катализ, I, 177 (1960)
11. R.E.Dessy, J.H.Wotiz, C.A.Hollingsworth, J. Am. Chem. Soc., 79, 358 (1957)
12. P.Vink, The Structure of Grignard-Ether Complexes in Solution. Theses. Free University of Amsterdam, 1969

13. А. Туулметс, Реакц. способн. орг. соед., II, вып. I(39), 79 (1974)
14. Y. Roeker, J. H. Exner, J. Am. Chem. Soc., 90, 6764 (1968)
15. О.А. Реутов, И.П. Белецкая, В.И. Соколов, Механизмы реакций металлоорганических соединений. Химия. Москва, 1972
16. С.Т. Иoffee, А.Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, ...Изд. АН СССР. Москва, 1963.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕЩЕНИЯ В СПЕКТРЕ КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Ю.Халдна, Р.Арока М.

Кафедра аналитической химии Тартуского государственного
университета, г. Тарту
Эстонская ССР, СССР

Эриндейл колледж Торонтоского университета, Миссисага,
L 5 L 1C6
Канада

Поступило 24 декабря 1976 г.

Измерены частоты максимума полосы валентных колебаний карбонильной группы ($\nu_{\text{CO, макс.}}$) в КР-спектре уксусной кислоты в 0 - 61 % H_2SO_4 (по массе). С ростом концентрации серной кислоты наблюдается сдвиг $\nu_{\text{CO, макс.}}$ в сторону низких частот из-за усиления связи >CO...H- . Это рассматривается как результат образования комплексов $\text{>CO...H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ и их частичной дегидратации в зависимости от состава системы вода - серная кислота. Обсуждается причина отсутствия в КР-спектре уксусной кислоты двух отдельных полос валентных колебаний >CO- группы, принадлежащих к частицам $\text{>CO...H}_2\text{O}$ и $\text{>CO...H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ соответственно. Показано, что в случае водных растворов КР-спектроскопия с лазерным возбуждением позволяет регистрировать колебательные спектры растворенных соединений при их концентрациях около 5 % (по объему).

Из исследований выполненных методами ИК- и КР - спектроскопии, известно, что при образовании водородной связи некоторые колебательные частоты молекул подвергаются существенным изменениям. Эти эффекты образования водородной связи изучались главным образом по ИК-спектрам поглощения.¹⁻³ Поскольку ИК-спектроскопия водных растворов сложна, то в

большинстве случаев эффекты водородной связи на колебательные спектры молекул исследовались в неводных средах. С другой стороны, в КР-спектроскопии применение водных растворов не представляет никаких трудностей.

В водных растворах серной кислоты уксусная кислота выполняет роль акцептора протона⁴⁻⁷. При этом центром основности является карбонильная группа, что приводит к смещению частот валентных колебаний (ν_{CO}) CO-группы^{2,3,6}. В ИК-спектре указанная полоса (ν_{CO}) проявляется как сильная (с максимумом при 1717 см^{-1}). Хотя в КР-спектре эта полоса (ν_{CO}) слабая (см. рис.1), ее можно наблюдать еще в растворах, содержащих 5 % уксусной кислоты (по объему).

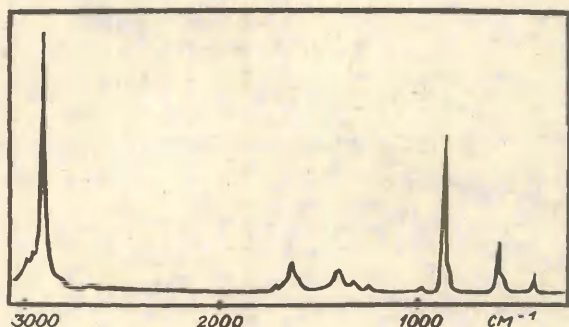


Рис.1 КР-спектр 100% уксусной кислоты. Оптическая ширина щели 4 см^{-1} , скорость записи спектра $200\text{ см}^{-1}/\text{мин.}$, возбуждение спектра с лазером 4880 \AA , $0,5\text{ ватт}$.

В водных растворах ν_{CO} -полоса уксусной кислоты частично налагается на полосу изгибающих колебаний воды¹⁰ (ν_2 , см.рис.2). Несмотря на это, ν_{CO} -полоса уксусной кислоты хорошо видна в 0 - 61 % H_2SO_4 . В 65 - 85 % H_2SO_4 полуширина ν_{CO} -полосы CH_3COOH большая, что не позволяет измерить положение ее максимума. В 95 % H_2SO_4 , где уксусная

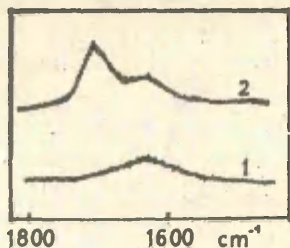


Рис. 2 КР-спектры:

1 - 15,9 % H_2SO_4 (по массе)

2 - раствора содержащего 5 % (объемных) CH_3COOH и 95 % (объемных) 15,9 % H_2SO_4 (по массе).

кислота протонирована ⁴⁻⁷, обнаруживается КР-полоса с максимумом около 1555 см^{-1} , принадлежащая по видимому протонированной карбонильной группе ⁶. Ввиду вышесказанного, ниже рассматриваются только КР-спектры уксусной кислоты в 0-61% H_2SO_4 (по массе). В табл. I приведены данные о положении максимума ν_{CO} -полосы в КР-спектре уксусной кислоты, измеренные в зависимости от концентрации серной кислоты.

Таблица I
Зависимость максимума валентных колебаний карбонильной группы ($\nu_{CO, \text{макс.}}$) уксусной кислоты от концентрации серной кислоты

% H_2SO_4 по массе ¹⁾	Измеренные значения $\nu_{CO, \text{макс.}}\text{ см}^{-1}$
0.	1714
2,54	1713
4,57	1711,5
8,05	1711
11,78	1709,5
15,86	1708
21,90	1707
25,86	1708
36,74	1706
44,02	1707
50,10	1705
54,39	1703
61,33	1701

1) водного раствора серной кислоты, к которому добавлялось 5 % по объему CH_3COOH .

Снятые КР-спектры уксусной кислоты позволяют сделать следующие выводы:

1. Во всех растворах наблюдается только одна полоса, принадлежащая к валентным колебаниям карбонильной группы (ν_{CO}).
2. Максимум этой полосы смещается в сторону меньших частот по мере роста концентрации серной кислоты.
3. Полуширина этой полосы практически постоянная ($60 \pm 5 \text{ см}^{-1}$) во всех изученных растворах.

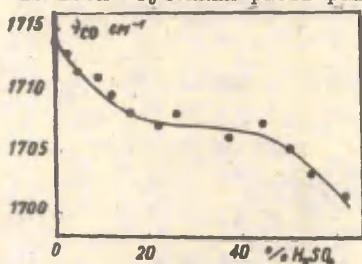
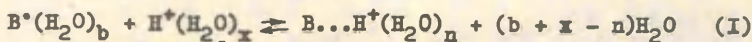


Рис.3 Зависимость положения максимума КР-полосы CO-группы (ν_{CO}) уксусной кислоты от концентрации серной кислоты.

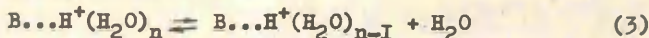
Эти выводы относятся к растворам, где уксусная кислота неионизована⁴⁻⁷. Однако, этим не исключается комплексобразование, где уксусная кислота выполняет роль основания (В):^{6,7,8}



Согласно работе⁸ отношение

$$I = \frac{B \cdot (H_2O)_b}{B \dots H^+(H_2O)_n} \quad (2)$$

равно единице в 12 % H₂S O₄ (по массе). В более концентрированных растворах H₂S O₄, где активность воды резко уменьшается с ростом концентрации H₂S O₄, начинается дегидратация комплексов^{6,7}:



и т.д.

Если уксусная кислота присутствует в растворе в виде двух форм $B(H_2O)_b$ и $B \dots H^+(H_2O)_n$, то можно ожидать, что ν_{CO} -полоса в его КР-спектре расщепляется на две составляю-

щие, соответствующие вышеуказанным формам. Однако, этот вопрос требует более детального рассмотрения. Допустим, что а) в воде CH_3COOH находится в $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_b$ форме с максимумом при 1714 см^{-1} и полушириной 60 см^{-1} б) в 30-40 % H_2SO_4 (по массе), где $\partial(\nu_{\text{CO, макс.}}) / \partial(\% \text{H}_2\text{SO}_4)$ небольшая (см. рис. 3), практически вся уксусная кислота находится в $\text{V}\dots\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ форме с максимумом при 1707 см^{-1} и полушириной 60 см^{-1} . Тогда в растворе, где отношение (2) $I = 1$ наблюдается суммарный спектр, состоящий из двух, наложенных друг на друга компонентов (см. рис. 4).

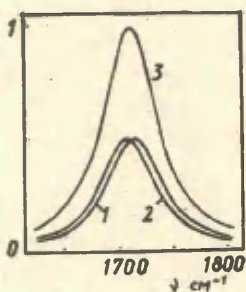


Рис. 4 Наложение двух лоренцовских полос с полуширинами 60 см^{-1} и смещением между максимумами 7 см^{-1} : 1 - $\text{V}\dots\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$; 2 - $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_b$; 3 - суммарный спектр, состоящий из полос 1 и 2.

Из рис. 4 видно, что наблюдаемый суммарный спектр имеет лишь один максимум. Это хорошо согласуется с экспериментом (см. рис. 2.). Из рис. 4 видно также, что при $I = 1 \nu_{\text{CO, макс.}} = 0,5 \nu_{\text{CO, макс.}} (\text{V}\cdot(\text{H}_2\text{O})_b) + 0,5 \nu_{\text{CO, макс.}} (\text{V}\dots\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n)$. Тогда из данных приведенных на рис. 3 следует, что по КР - спектрам отношение $I = 1$ в 9,1 % H_2SO_4 (по массе). Это достаточно близко к соответствующему значению, полученному методом дифференциальной кондуктометрии (12 % H_2SO_4 по массе).⁸ В растворах, содержащих более 40 % H_2SO_4 (по массе) начинается новое уменьшение значений $\nu_{\text{CO, макс.}}$ с ростом концентрации H_2SO_4 . Это связано с усилением Н-связи $>\text{CO}\dots\text{H}-$ из-за постепенной дегидратации комплексов $\text{V}\dots\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (см. (2)).

В работе⁶ исследовалось положение максимума ν_{CO} -полосы

поглощения в ИК-спектре уксусной кислоты в зависимости от состава системы $D_2O - D_2SO_4$. В принципе наблюдалось аналогичное явление: с ростом концентрации D_2SO_4 значения $\nu_{CO, макс.}$ смещались к низким частотам. По ИК-спектрам указанное явление в интервале 0 - 60 % D_2SO_4 около 50 см^{-1} , что значительно больше, чем обнаружено в настоящей работе (13 см^{-1} , см. табл. I). Однако в связи с экспериментальными трудностями при снятии ИК спектров⁶ более надежными и точными следует считать значения $\nu_{CO, макс.}$ полученные методом КР-спектроскопии.

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я ч а с т ь

Водные растворы серной кислоты готовились исходя из дистиллированной воды и из концентрированной серной кислоты фирмы "Аллайд Кемикал Канада", марки "х.ч.". Концентрации водных растворов серной кислоты определялись по их плотности, исходя из соответствующих табличных данных¹¹. Плотности растворов измерялись при $25,0 \pm 0,1$ град с точностью $\pm 0,00002 \text{ г/см}^3$ на денситометре ДМА 02 С фирмы "Антон Паар". Для спектральных измерений использовались растворы, состоящие из 5 % (об.) CH_3COOH и 95 % (об.) смеси $H_2O - H_2SO_4$. К уксусной кислоте фирмы СЦЛ с содержанием основного вещества более 99,8 % добавлялось CrO_3 (10г/литр) и $(CH_3CO)_2O$ (13 г/литр). Смесь кипятилась с обратным холодильником 24 часа. После этого смесь ректифицировалась на колонке типа вигра (с высотой 0,8 м). Для приготовления растворов использовалась средняя фракция уксусной кислоты.

Спектры комбинационного рассеяния снимались на КР-спектрометре Спекс I40I с лазером, работающим при 488 нм (Спектра физикс модель I64). Сперва снимался спектр растворителя (водного раствора серной кислоты), а потом 5 % раствора CH_3COOH в том же растворителе (см. рис. 2.). Температура растворов 25 ± 1 град.

Авторы выражают свою благодарность Г. Мандрапилкасу за очистку уксусной кислоты.

Л и т е р а т у р а

- I.G.C.Pimentel, A.L.McClellan, The Hydrogen Bond, W.H.Freeman Company, San Francisco and London, 71 (1960).
2. S.N.Vinogradov, B.H.Linnell, Hydrogen Bonding, Van Nostrand Reinhold, New York, Cincinnati, Toronto, London, 77 (1971).
3. M.D.Joester, L.J.Schaad, Hydrogen Bonding, Marcel Dekker, New York, 2 (1974).
4. Ю.Л.Халдна, Реакц.способн.орган.соедин., 5, №16,489 (1968).
5. Ю.Сийгур, Ю.Халдна, Реакц.способн.орган.соедин., 7, № 23, 197 (1970).
6. Ю.Сийгур, Э.Соонике, Ю.Халдна, Реакц.способн.орган.соедин., 6, № 20,486 (1969).
7. Ю.Сийгур, Т.Пехк, Ю.Халдна, Э.Липпмаа, Реакц.способн.орган.соедин., 7, № 23,179 (1970).
8. Ю.Р.Сийгур, Ю.Л.Халдна, Реакц.способн.орган.соедин., 5, № 16,547 (1968).
9. H.A.Szymanski, R.E.Erikson, Infrared Band Handbook IFI/Plenum Corp., New York, Washington, London, 1, 240 (1970).
10. J.W.Schultz, D.F.Horing, J.Phys.Chem., 65, 2131 (1961).
- II. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, 2, 56 (1928).

ВЛИЯНИЕ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

I Дифференциально-кондуктометрический эффект.

М. М. Карельсон

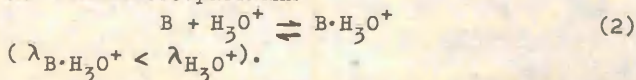
Тартуский государственный университет,
Лаборатория химической кинетики и катализа,
Тарту, Эст. ССР

Поступило 25 декабря 1976 г.

В течение ряда лет^{I-5} для исследования равновесий в сильноокислых растворах с участием слабых органических оснований использована т. н. дифференциально-кондуктометрическая методика. Последняя сводится к измерению влияния маленьких добавок оснований на удельную электропроводность раствора сильной кислоты, выражаемого через величину

$$y = \frac{\Delta \kappa}{C_0} 10^3, \quad (1)$$

где $\Delta \kappa$ - изменение уд. электропроводности раствора при добавлении органического основания концентрацией C_0 (учтена также поправка на разбавление раствора в процессе добавления). Почти для всех типов слабых органических оснований обнаружены значительные изменения величины y от концентрации сильной кислоты (H_2SO_4 , $HClO_4$) в промежутке концентраций от 0 до 20 - 25% по весу^{I-5}. Эти изменения интерпретировались как эффект уменьшения числа свободных протонов высокой проводимости в растворе ввиду сдвига равновесия комплексообразования



При проверке данной методики, используя в качестве комплексообразующих агентов сильные основания (предполагается "истинная" протонизация их и в исследуемых растворах и в $[Bn^+]/[B]_0 \approx 1$) обнаружено, что величины

у зачастую превышают значения, ожидаемые исходя из общей электропроводности раствора⁶. Получается видимость, будто в процессе протонизации оснований участвуют только те протоны, которые обуславливают электропроводность (причем с подвижностью близкой к предельной H^+). Такой, с точки зрения химического равновесия, необъяснимый факт остался пока загадкой и получил название "дифференциально-кондуктометрического" эффекта⁶.

В данной работе сделана попытка дать физическое объяснение аномально высоким значениям μ , полученным в результате дифференциально-кондуктометрических экспериментов.

Известно, что вода и водные растворы электролитов представляют собой довольно высокоструктурированные системы⁷⁻⁹. При этом добавление любого нового компонента сказывается на структуре раствора. Не без основания считают (ввиду, хотя-бы, несоблюдения закона Стокса), что структура водного раствора играет существенную роль в механизме электропроводности ионов в растворе¹⁰⁻¹². Следовательно, добавка органического неэлектролита (слабого основания) к раствору сильной кислоты должна вызывать возмущение в структуре этого раствора, что в свою очередь выражается в изменении удельной электропроводности раствора. Этот эффект должен влиять на значения μ (1) при исследовании равновесного комплексобразования.

Рассмотрим простейшую модель для учета такого влияния. Пусть каждая молекула неэлектролита образует, путем пере-структурирования, в растворе полость, которая характеризуется молярным объемом V_B [см³/моль]. Далее допустим, что ионы, попадающие в такие полости, перестают участвовать в электропроводности раствора. Одновременно пренебрежем возмущением в объемном распределении ионов в растворе, которое могло бы быть вызвано добавкой неэлектролита. В таком случае концентрация C_n ионов электролита (γ -ион/л), не участвующих

в электропроводности, дается выражением:

$$c_n = v_s c_e c_o \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

где* c_e — концентрация раствора электролита (г-экв/л), c_o — концентрация добавки (моль/л). Эквивалентную электропроводность λ раствора электролита в случае малых добавок неэлектролита можно считать постоянной. Изменение в удельной электропроводности раствора (теряется часть ионов концентрации c_n) выражается теперь следующим образом:

$$10^3 \cdot \Delta \kappa_v = \lambda c_e c_o v_s \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

а дифференциально-кондуктометрический эффект, обусловленный изменением степени структурирования раствора, дается выражением:

$$y_v = \frac{10^3 \Delta \kappa}{c_o} = \lambda c_e v_s \cdot 10^{-3} = v_s \kappa, \quad (5)$$

где κ удельная электропроводность данного раствора.

Таким образом, общий дифференциально-кондуктометрический эффект при добавке слабых оснований к водным растворам сильных минеральных кислот, равен сумме:

$$y = y_p + y_v, \quad (6)$$

где $y_p = (\lambda_{H^+} - \lambda_{NH_3O^+}) [B \cdot H_3O^+] / [B]_o$, λ_{H^+} и $\lambda_{NH_3O^+}$ — подвижности соответствующих частиц, $[B \cdot H_3O^+] / [B]_o$ — степень комплексообразования (2)¹. В разбавленных кислотных растворах равновесие (2) сдвинуто влево (в сторону диссоциации комплексов $B \cdot H_3O^+$), и, следовательно:

$$y \approx y_v = v_s \kappa \quad (7)$$

Проверка соблюдения уравнения (7) для разных типов органических соединений показывает (в качестве примера см.

* Множитель 10^{-3} введен для учета изменения размерности при переходе от v_s ($[см^3/моль]$) к c_o ($[моль/л]$).

рис. 1), что оно применимо практически во всех случаях в достаточно широкой области изменения концентрации сильной кислоты (до 20–25%) т. е. в области, где, согласно существующей интерпретации, основную роль должно играть равновесие (2). Полученные значения V_g для некоторых органических соединений приведены в табл. I.

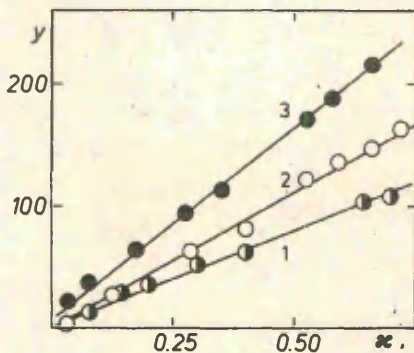


Рис. 1. Соблюдение зависимости (5) для некоторых органических соединений (в растворах H_2SO_4)
 1 - ацетон⁴
 2 - нитробензол⁵
 3 - пивалевая кислота¹³

Для проверки предложенной модели представляет интерес получить значения V_g для различных соединений исходя из независимых данных.

Результаты работ в подобных направлениях будут содержанием наших следующих сообщений из этой серии.

Таблица I.

Значения удельных объемов V_g для некоторых органических слабых оснований, найденные по уравнению (5).

Соединение	$t(^{\circ}C)$	V_g (см ³ /моль)	Лит.
Метанол	20	75	2
Этанол	20	124	2
Пропанол	20	175	2
2 - пропанол	20	180	2
Бутанол	20	220	2
т - Бутанол	20	235	2
Ацетон	20	160	4
Бензол	20	205	4
1,2 - дихлор-этан	25	310	4
Диоксан	20	167	3
Нитробензол	25	230	5
1,3 - динитро-бензол	25	290	5
1,3,5 - тринитро-бензол	25	320	5
Пивалевая к-та	25	295	13
Бромуксусная к-та	25	230	13
Пропионамид	25	185	14
Этилацетат	25	210	14

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм, ДАН СССР, 135, 667 (1960).
2. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц. способн. орг. соед., 3, 1(7), 199 (1966).
3. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц. способн. орг.соед., 3, 4(10), 101 (1966).
4. П.Я.Тальтс, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орг. соед., 10, 1(35), 107 (1973).
5. М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орг. соед., 10, 1(35), 307 (1973).
6. М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орг. соед., 9, 3(33), 831 (1972).
7. J.D.Bernal, R.N.Fowler, J. Chem. Phys., 1, 515 (1933)
8. О.Я.Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, изд. АН СССР, М., 1957
9. G.Nemethy, Rapp. Lab. Fis. Ist. Super.Sanita, 26, 1, (1970).
10. R.A.Horne, R.A.Courant, D.S.Johnson, Electrochim. Acta, 11, 987 (1966).
11. K.Schwabe, Croat. Chim. Acta, 44, 127 (1972).
12. Н.И.Гусев, Ж. физ. хим., 45, 2573 (1971).
13. М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Р.Хиоб, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орг. соед., 11, 1(39), 239 (1974).
14. Ю.Сийгур, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орг. соед., 5, 2(16), 547 (1968).

УДК 547.562+547.582+541.127.3

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БЕНЗОАТОВ

Х. Щелочной гидролиз замещенных фенилбензоатов
в присутствии добавок NaClO_4

В.М. Нуммерт, И.Т. Алакиви

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

Поступило 25 декабря 1976 г.

Исследована кинетика щелочного гидролиза $4\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+$ -, 4-SO_3^- -, 3-CO_2^- -, 4-O^- -, 2-CO_2^- -, 4-NO_2 - и 2-CH_3 - замещенных фенилбензоатов, а также незамещенного фенилбензоата в зависимости от концентрации добавок нейтрального электролита NaClO_4 при 50°C в воде.

В случае как заряженных так и электронейтральных заместителей при больших концентрациях NaClO_4 обнаружены отрицательные солевые эффекты.

Предполагается, что обнаруженные "аномальные" солевые эффекты, наблюдаемые также в случае электронейтральных заместителей, обусловлены специфическим влиянием иона ClO_4^- . В качестве меры такого специфического влияния предложен отрицательный солевой эффект для щелочного гидролиза фенилбензоата. Путем вычитания его из солевых эффектов для фенилбензоатов с заряженным заместителем для последних получены вполне "нормальные" солевые эффекты, сравнимые с таковыми в случае добавок NaCl .

Ранее нами было изучено влияние добавок нейтрального электролита NaCl на кинетику щелочного гидролиза как замещенных фенилтозиатов I-5, так и фенилбензоатов 6-II с различными заряженными заместителями. В большинстве исследованных случаев было найдено, что при больших концентрациях электролита константа скорости достигает некоторого предельного значения k_{∞} . Однако в некоторых случаях какой-либо зависимости константы скорости в исследованном интервале концентрации от добавок NaCl обнаружить не удалось. Позже методом дифференциальной кондуктометрии нами показано I2, I3 для 4-SO₃⁻, 4-O⁻ и 2-O⁻-фенилтозилатов, что наблюдаемая независимость константы скорости от добавок NaCl обусловлена тем, что указанные субстраты находятся в состоянии ионных пар уже при относительно низких концентрациях электролита ($\sqrt{\mu} > 0,15$; μ - ионная сила) охватывая при этом весь промежуток концентрации NaOH, использованный при исследовании кинетики гидролиза.

Предположено I4, что величина максимального солевого эффекта $\Delta \lg k = \lg k - \lg k_0$ отражает разность реакционной способности свободных ионов и ионных пар (или других ионных агрегатов) и что эта величина может быть вычислена как электростатическая составляющая свободной энергии, пересчитанная в шкалу $\lg k$. В нескольких исследованных случаях 3, 4, I4 применение электростатической модели позволило количественно интерпретировать наблюдаемые солевые эффекты, в том числе наличие двух плато на зависимости $\lg k$ от концентрации электролита в случае щелочного гидролиза о-CO₂⁻-фенилбензоата⁴. Такая интерпретация не может быть пока распространена на все остальные случаи изученных в реакциях щелочного гидролиза замещенных тозилатов и бензоатов. Трудность сводится к тому, что солевые эффекты $\Delta \lg k_{\infty}$ для одного и того же заряженного заместителя, обнаруженные в случае этих двух, достаточно аналогичных реакционных серий вполне значительно отличаются друг от друга. Например в случае щелочного гидролиза фенилтозилатов в присутствии добавок NaCl, для заместителей 3-CO₂⁻ и 4-CO₂⁻ при 50°C были обнаружены предельные соле-

вые эффекты, равные 0,56 и 0,50 соответственно³. В то же время скорость щелочного гидролиза 3-CO₂⁻ и 4-CO₂⁻ - фенилбензоатов практически не зависит от концентрации добавок NaCl⁹. Однако, если при вычислении эффекта электростатического взаимодействия заряженного заместителя с реакционным центром, в случае щелочного гидролиза фенилтозилатов и фенилбензоатов предположить локализацию ионного заряда в активированном состоянии на атоме кислорода уходящей группы и полную нейтрализацию противоположно в ионной паре, то указанные величины для одного и того же заряженного заместителя должны оказаться равными. При отличии экспериментальных значений предельных солевых эффектов $\Delta \lg k_{\infty}$ от вычисленных электростатических поправок возникает вполне определенные трудности. Не ясно, насколько оправданно использование столь упрощенной модели при интерпретации электростатической составляющей в случае как фенилбензоатов так и фенилтозилатов. Напомним, что для двух указанных реакционных серий принимается одинаковая локализация как зарядов, так и противоположно. С другой стороны не исключено, что экспериментальная величина $\Delta \lg k_{\infty}$ определяется не только электростатическим эффектом т.е. зависит не только от природы и валентности противоположно и их размеров и локализации, а включает также изменения интенсивности специфической сольватации и т.д.

Эти проблемы не могут быть решены на основе экспериментальных данных, полученных в присутствии только лишь одной нейтральной соли (конкретно - NaCl). В целях сравнения солевых эффектов, обусловленных разными нейтральными солями, нами была измерена зависимость кинетики щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов с заряженными заместителями от концентрации добавок NaClO₄. Если предельный солевой эффект $\Delta \lg k_{\infty}$ характеризует только электростатическое взаимодействие, то для отрицательно заряженных заместителей можно было ожидать положительных солевых эффектов, аналогичных наблюдаемыми в случае добавок NaCl, а для положительно заряженных заместителей, учитывая больший ра-

диус иона ClO_4^- (по сравнению Cl^- - ионом), следовало ожидать значительно меньших отрицательных эффектов, чем это было обнаружено в присутствии добавок NaCl .

Экспериментальная часть

Кинетика щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{-X}$, где $\text{X} = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+$, 4-SO_3^- , 4-O^- , 3-CO_2^- , 2-CO_2^- , H , 4-NO_2 , 2-CH_3 изучалась в зависимости от концентрации добавок NaClO_4 при 50°C в воде. В случае фенилбензоата и 2-CH_3 -фенилбензоата кинетика щелочного гидролиза измерялась также в присутствии добавок NaCl .

Методы получения и характеристика указанных фенилбензоатов приведены ранее^{6,9-11} (см. табл. I).

Кинетические измерения проводились на спектрофотометре СФ-4А, снабженном ФЭУ и самописцем типа ЕР по методике, описанной ранее⁶. Рабочие длины волны λ приведены в таблице I.

Таблица I

Рабочие длины волны λ и температура плавления фенилбензоатов $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{-X}$

Заместитель X	Рабочая длина волны λ , нм	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Литература
$4\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+$	295	205,5	6
$4\text{-SO}_3\text{Na}$	255	-	11
4-OH	242	167,5	16
3-COOH	310	123-124	9
2-COOH	295	132	17
4-NO_2	404	147,5-149	6, 18, 19
2-CH_3	290	Т.к. 303-307	20, 21
H	244, 292	66-67	15

Таблица 2

Константы скорости щелочного гидролиза

II - $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ - и м - CO_2^- - фенилбензоатов при 50°C

$10^3 \cdot \frac{c_{\text{NaOH}}}{M}$	$\frac{c_{\text{NaClO}_4}}{M}$	k $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$10^3 \cdot \frac{c_{\text{NaOH}}}{M}$	$\frac{c_{\text{NaClO}_4}}{M}$	k^* $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
II - $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ - фенилбензоат			м - CO_2^- - фенилбензоат		
2,47	-	8,13	3,33	-	1,15($\pm 0,08$)
2,47	0,020	7,18	7,46	-	0,917($\pm 0,021$)
2,47	0,151	4,59	7,46	-	0,891($\pm 0,015$)**
2,47	0,327	3,07	13,3	-	0,823($\pm 0,034$)**
2,47	0,978	2,57	14,9	-	0,717($\pm 0,033$)**
6,17	1,13	2,50	3,33-14,9	0,040	0,915($\pm 0,046$)
2,47	1,49	1,60	6,66	0,040	0,838($\pm 0,032$)**
2,47	2,00	1,61	3,33-14,9	0,10	1,07($\pm 0,13$)
6,17	3,97	0,872	6,66	0,10	0,875($\pm 0,06$)**
6,17	5,31	0,552	3,33-14,9	0,25	0,916($\pm 0,032$)
6,17	6,29	0,593	6,66	0,25	0,924($\pm 0,041$)**
6,17	9,54	0,387	3,33-14,9	0,75	0,941($\pm 0,052$)
6,17	11,8	0,396	6,66	0,75	0,931($\pm 0,041$)**
6,17	14,0	0,319	3,33-14,9	1,00	0,948($\pm 0,031$)
			6,66	1,00	0,714($\pm 0,016$)
			3,33-14,9	2,00	0,615($\pm 0,031$)
			6,66-14,9	2,00	0,661($\pm 0,021$)**
			14,9	4,00	0,546($\pm 0,027$)
			14,9	4,00	0,466($\pm 0,028$)
			14,9	6,00	0,452($\pm 0,022$)

Приведены арифметические средние трех параллельных измерений. В скобках указана средняя квадратическая ошибка среднего арифметического.

** В качестве исходного вещества использовался NH_4^+ - соль, в остальных случаях использовалась соответствующая кислота.

Таблица 3

Константы скорости щелочного
гидролиза п - SO₃⁻ - фенилбензоата

$10^3 \cdot C_{\text{NaOH}}$ М	C_{NaClO_4} М	k $\text{М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$10^3 \cdot C_{\text{NaOH}}$ М	C_{NaClO_4} М	k $\text{М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
15°C			50°C		
24,7	0,047	0,472	12,3	0,0134	2,06
24,7	0,108	0,500	12,4	0,0474	2,41
24,7	0,162	0,454	12,3	0,155	2,50
24,7	0,363	0,579	12,3	0,351	2,42
24,7	0,648	0,452	12,3	0,643	2,25
24,7	1,00	0,398	12,3	1,00	1,83
24,7	1,47	0,392	12,3	1,49	1,30
12,3	1,96	0,290	12,3	2,54	1,26
12,3	2,55	0,267	12,3	3,23	1,21
12,3	3,24	0,211	12,3	3,97	1,08
12,3	3,98	0,179	12,3	4,85	0,819
12,3	4,82	0,162	12,3	5,71	0,728
24,7	5,31	0,121	12,3	7,39	0,621
12,3	5,80	0,0870	12,3	13,81	0,407
24,7	7,34	0,0906			
24,7	8,96	0,0576			
24,7	10,7	0,0624			
24,7	13,9	0,0563			

Таблица 4

Константы скорости щелочного гидролиза
 п - O⁻ - и о - CO₂⁻ - фенолбензоатов при 50°C

$10^2 C_{\text{NaOH}}$ М	C_{NaClO_4} М	$10 \cdot k$ М ⁻¹ ·сек ⁻¹	$10^2 \cdot C_{\text{NaOH}}$ М	C_{NaClO_4} М	$10 \cdot k$ М ⁻¹ ·сек ⁻¹
п - O ⁻ - фенолбензоат			о - CO ₂ ⁻ - фенолбензоат		
1,49	-	3,29	2,98	-	1,63
1,49	0,0185	3,53	2,98	-	1,48
1,49	0,181	3,82	2,98	-	1,54
1,49	0,305	4,28	2,98	-	1,52
1,49	0,517	4,42	2,98	-	1,42
1,49	0,784	4,04	2,98	0,020	1,42
1,49	1,19	3,75	2,98	0,186	1,76
1,49	1,55	3,29	2,98	0,351	1,89
1,49	2,09	3,28	2,98	0,510	1,84
1,49	2,71	2,78	2,98	1,19	2,06
1,49	3,36	2,57	2,98	1,58	1,79
1,49	4,19	2,45	2,98	2,11	1,82
1,49	5,09	2,51	2,98	2,68	1,94
1,49	6,06	2,26	2,98	3,15	2,15
1,49	7,60	1,83	2,98	4,12	1,92
1,49	10,83	1,38	2,98	5,08	1,86
1,49	13,63	1,12	2,98	5,85	1,79
			2,98	7,55	1,52
			2,98	10,7	1,46
			2,98	14,0	1,51

Таблица 5

Константы скорости щелочного гидролиза
фенилбензоата при 50°C

$10^2 \cdot C_{\text{NaOH}}$ М	C_{NaClO_4} М	k $\text{М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$10^2 \cdot C_{\text{NaOH}}$ М	C_{NaCl} М	k $\text{М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
1,49	-	1,47	1,49	0,0719	1,38*
1,49	0,0183	1,42	0,743	0,0862	1,35**
1,49	0,0457	1,33	1,49	0,132	1,38*
1,49	0,162	1,15	0,743	0,148	1,56**
1,49	0,356	0,934	1,49	0,171	1,30*
1,49	0,676	0,866	0,743	0,198	1,33**
1,49	1,42	0,618	1,49	0,317	1,18*
1,49	1,66	0,586	0,743	0,327	1,17**
1,49	2,12	0,561	0,743	1,04	1,53**
1,49	2,77	0,474	1,49	1,07	1,33*
1,49	3,34	0,435	1,49	1,66	1,17*
1,49	4,12	0,385	0,743	2,41	1,21**
1,49	5,04	0,330	0,743	3,27	1,25**
1,49	6,05	0,302	1,49	3,33	1,07*
1,49	7,46	0,286	0,743	4,30	1,15**
1,49	11,03	0,197	1,49	4,40	1,11*
			0,743	5,50	1,30**
			1,49		

* Скорость реакции измерена при $\lambda = 292$ нм

** Скорость реакции измерена при $\lambda = 244$ нм

Таблица 6

Константы скорости щелочного гидролиза
 о - CH_3 - и п- NO_2 - фенилбензоатов при 50°C

$10^2 \cdot C_{\text{NaOH}}$ М	$C_{\text{СОЛЬ}}$ М	$10 \cdot k$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$10^3 \cdot C_{\text{NaOH}}$ М	C_{NaClO_4} М	k $\text{M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
о - CH_3 - фенилбензоат			п - NO_2 - фенилбензоат		
	<u>NaClO_4</u>				
1,49	-	5,80	3,72	-	7,16
2,98	-	5,59	0,988	0,0423	5,58
2,98	0,060	6,09	0,988	0,0424	5,83
2,98	0,162	5,20	0,988	0,588	4,033
2,98	0,329	4,75	0,988	1,67	1,99
2,98	0,483	4,93	0,988	3,23	1,71
2,98	0,853	3,96	0,840	10,48	0,778
2,98	1,20	3,85			
2,98	1,55	3,60			
2,98	2,09	3,17			
2,98	2,70	2,80			
2,98	3,37	2,60			
2,98	4,16	2,55			
2,98	5,16	1,77			
2,98	5,42	2,71			
2,98	6,14	1,99			
2,98	6,15	1,82			
	<u>NaCl</u>				
1,49	0,0537	4,72			
1,49	0,617	4,97			
1,49	2,26	6,60			

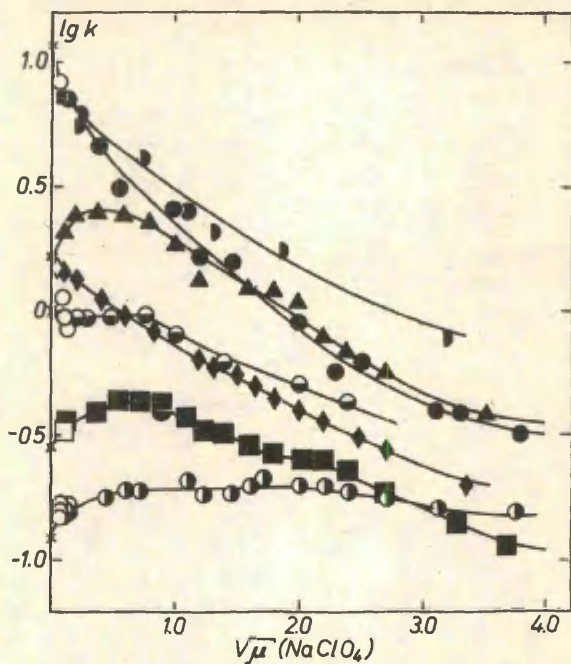


Рис. I Зависимость $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ щелочного гидролиза замещенных фенолбензоатов $C_6H_5COOC_6H_4-X$. $50^\circ C$, H_2O .

В качестве нейтральной соли использовался $NaClO_4$.

- - X = 4-NO₂
- ▲ - X = 4-SO₃
- ◐ - X = 3-CO₂
- ◑ - X = 2-CO₂
- - X = 4-N(CH₃)₃⁺
- ◆ - X = H
- - X = 4-O⁻

Светлые точки относятся к измерениям без добавок $NaClO_4$. Через k на ординате обозначены величины $\lg k_0(NaCl)$ экстраполированные к нулевой концентрации электролита по данным измерений в присутствии добавок $NaCl$.

Измерения проводились в псевдомономолекулярных условиях при большом избытке щелочи.

Константы скорости второго порядка k вычислялись путем деления констант скорости псевдомономолекулярной реакции на концентрацию щелочи. Соответствующие величины k при различных концентрациях NaClO_4 и NaCl приведены в таблицах 2 - 6. Средняя квадратическая ошибка среднего арифметического составляет примерно 5% от величины константы скорости второго порядка.

На рисунке 1 представлены зависимости $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ (μ - ионная сила) для щелочного гидролиза замещенных фенолбензоатов $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{-X}$, где в качестве нейтральной соли использовался NaClO_4 .

На рисунке 2 приведена такая же зависимость для фенолбензоата в присутствии NaCl и для 2- CH_3 -фенолбензоата в присутствии добавок NaCl и NaClO_4 .

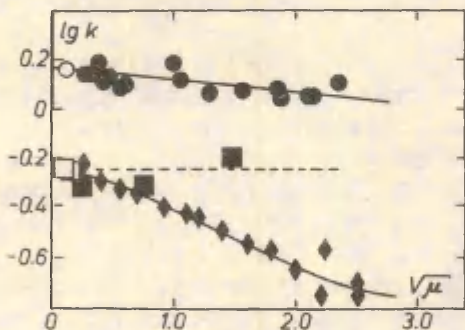


Рис. 2 Зависимость $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ для щелочного гидролиза фенолбензоата и 2- CH_3 -фенолбензоата. 50°C , H_2O .

● - фенолбензоат. Скорость реакции измерена в присутствии добавок NaCl .

■ - 2- CH_3 -фенолбензоат. Скорость реакции измерена в присутствии добавок NaCl .

◆ - 2- CH_3 -фенолбензоат. Скорость реакции измерена в присутствии добавок NaClO_4 .

Светлые точки относятся к измерениям без добавок NaClO_4 .

Обсуждение результатов

Зависимость $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ для щелочного гидролиза фенилбензоатов в присутствии добавок NaClO_4 заметно отличается от той, которая наблюдается в случае добавок NaCl (см. рис. I).

Для щелочного гидролиза $4\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+$ -фенилбензоата, измеренного в присутствии добавок NaClO_4 , был обнаружен неожиданно большой отрицательный солевой эффект, значительно превышающий эффект, обусловленный добавками NaCl (табл. 8). В случае 4-SO_3^- , 4-O^- и 2-CO_2^- -замещенных фенилбензоатов, при малых концентрациях NaClO_4 проявляется положительный солевой эффект, а с увеличением концентрации NaClO_4 скорость реакции начинает снова падать. В то же время в случае указанных фенилбензоатов с отрицательно заряженными заместителями в присутствии добавок NaCl были найдены положительные солевые эффекты и константа скорости k при больших концентрациях NaCl достигает "плато". В случае 3-CO_2^- -фенилбензоата, при малых концентрациях NaClO_4 , скорость реакции практически не зависит от концентрации NaClO_4 , а начиная с 1-молярной концентрации NaClO_4 , наблюдается падение скорости по мере роста концентрации NaClO_4 . Однако, в случае щелочного гидролиза 3-CO_2^- -фенилбензоата, измеренного в присутствии добавок NaCl , заметной зависимости константы скорости от концентрации NaCl в широком интервале концентрации обнаружить не удалось.

При больших концентрациях NaClO_4 , константы скорости щелочного гидролиза всех изученных фенилбензоатов (за исключением 2-CO_2^- -фенилбензоата) становится меньше соответствующих величин при бесконечном разбавлении (то есть k_0). Таким образом, если вычислить величин солевых эффектов при больших концентрациях NaClO_4 , например при $\sqrt{\mu} = 2,3$, то величины $\Delta \lg k = \lg k - \lg k_0$ отрицательны в случае всех замес-

тителей, за исключением 2-CO_2^- (см. табл. 8). Эти наблюдения уместно сопоставить с большими отрицательными солевыми эффектами в случае фенилбензоатов с незаряженными заместителями. В то же время солевые эффекты для фенилбензоата и 4-NO_2 -фенилбензоата практически совпадают. Однако для 2-CH_3 -фенилбензоата характерна меньшая величина (см. табл.7).

Следует отметить, что солевой эффект, обнаруженный в случае щелочного гидролиза фенилбензоата в присутствии добавок NaCl , ничтожен по сравнению с таковым в присутствии NaClO_4 (для фенилбензоата в присутствии добавок NaCl $\Delta \lg k = -0,15$ при $\sqrt{\mu} = 2,3$).

На рисунке 3 приведена зависимость $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} = \lg k_{\text{NaClO}_4} - \lg k_0$ при $\sqrt{\mu} = 2,3$ от $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}^\infty$ для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов.

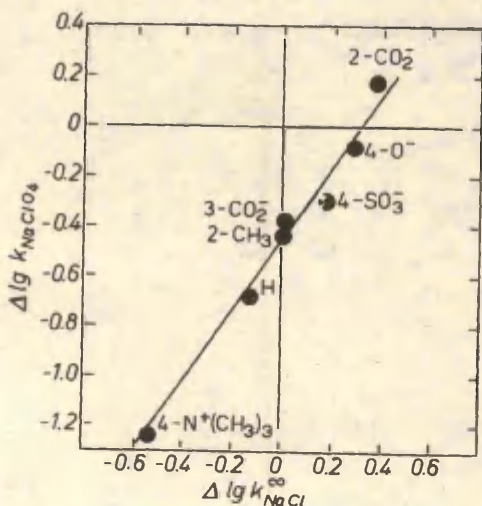


Рис. 3. Зависимость $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} = \lg k_{\text{NaClO}_4} - \lg k_0$ при $\sqrt{\mu} = 2,3$ от $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}^\infty$ для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов. H_2O , 50°C .

Видно, что между величинами солевых эффектов в присутствии добавок NaClO_4 и NaCl имеет место линейная зависимость. При этом на одну и ту же прямую ложатся точки как для отрицательно и положительно заряженных, так и для электронейтральных заместителей.

Можно предположить, что "аномальные" солевые эффекты, обнаруженные в случае щелочного гидролиза замещенных фенолбензоатов в присутствии добавок NaClO_4 , в том числе для электронейтральных заместителей, обусловлены специфическим влиянием ClO_4^- иона (изменение интенсивности специфической сольватации и т.д.). Мерой такого специфического влияния можно предложить отрицательный солевой эффект для щелочного гидролиза фенолбензоата в присутствии добавок NaClO_4 . Если вычест из величин солевых эффектов фенолбензоатов с заряженными заместителями значение солевого эффекта $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{\text{H}}$, то для первых получаются вполне "нормальные" значения солевых эффектов, сравнимые с таковыми для случая добавок NaCl (см. рис. 4, табл.8).

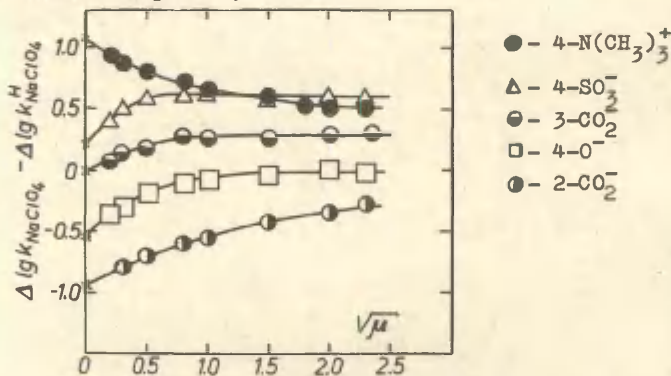


Рис.4. Зависимость $\lg k_{\text{NaClO}_4} - \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{\text{H}}$ от $\sqrt{\mu}$ для щелочного гидролиза замещенных фенолбензоатов $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{-X}$.

$\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{\text{H}} = \lg k_{\text{NaClO}_4}^{\text{H}} - \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{H}}$ для щелочного гидролиза фенолбензоата (табл. 7); 50°C , H_2O . Крестики на ординате соответствуют значениям соответствующих $\lg k_{\text{NaCl}}$. В случае $\text{X} = 2\text{-CO}_2^-$ приведена зависимость $\lg k_{\text{NaClO}_4} - \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{2\text{-CH}_3}$ от $\sqrt{\mu}$, где $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{2\text{-CH}_3} = \lg k_{\text{NaClO}_4}^{2\text{-CH}_3} - \lg k_{\text{NaCl}}^{2\text{-CH}_3}$ (табл. 7).

Зависимость разности $\lg k_{\text{NaClO}_4} - \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{\text{H}}$ от \sqrt{M} (рис. 4) при больших концентрациях NaClO_4 образует "плато" также, как это было найдено в случае зависимости $\lg k$ от \sqrt{M} для этой же реакционной серии в присутствии добавок NaCl 7, 10, 11.

Если величина $\Delta \lg k^{\text{H}}$ учитывает специфическое влияние нейтральной соли (аниона или катиона), характерное для данной реакционной серии, независимо от типа заместителей, то разность $\Delta \lg k - \Delta \lg k^{\text{H}}$ должна, в принципе, характеризовать составляющую, например электростатическую, характерную только для данного заряженного заместителя. Если нейтрализация электростатического взаимодействия происходит только путем присоединения противоиона к заряженному заместителю, то в случае одной и той же реакции и в случае одного и того же противоиона, величина $\Delta \lg k - \Delta \lg k^{\text{H}}$ для данного заряженного заместителя должна быть постоянной величиной, независимой от конкретной нейтральной соли.

Проверкой оправданности таких предположений в случае добавок NaCl и NaClO_4 может служить зависимость между $\lg k_{\text{NaCl}}$ и $\lg k_{\text{NaClO}_4}$ для замещенных фенилбензоатов при постоянной ионной силе. Если указанные предположения реализуются в действительности, то между $\lg k_{\text{NaCl}}$ и $\lg k_{\text{NaClO}_4}$ следует ожидать линейной зависимости, единой для заряженных и незаряженных заместителей:

$$\lg k_{\text{NaCl}} = \lg k_{\text{NaClO}_4} + \Delta \lg k_{\text{NaCl}} - \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}$$

с отрезком ординаты $\Delta \lg k_{\text{NaCl}} - \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} = \Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{H}} - \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{\text{H}}$, характеризующим разность неэлектростатических составляющих солевого эффекта фенилбензоата в случае добавок NaCl и NaClO_4 . Такая зависимость между $\lg k_{\text{NaCl}}$ и $\lg k_{\text{NaClO}_4}$ для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов при $\sqrt{M} = 2,3$ приведена на рисунке 5.

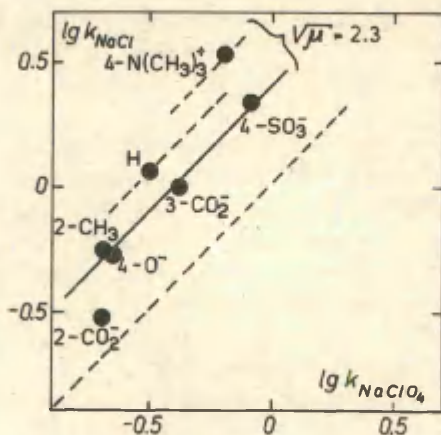


Рис. 5. Зависимость $\lg k_{\text{NaCl}}$ от $\lg k_{\text{NaClO}_4}$ для щелочного гидролиза замещенных фенолбензоатов $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{-X}$.
 $\text{X} = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+$, H , 4-SO_3^- , 3-CO_2^- , 4-O^- , 2-CO_2^- , 2-CH_3 .
 Использовались величины $\lg k_{\text{NaCl}}$, опубликованные в работах^{6,9-II}. (50°C , H_2O).

Видно, что на одну прямую ложатся точки для фенолбензоатов с отрицательно заряженными заместителями (4-SO_3^- , 3-CO_2^- , 4-O^-) и для 2-CH_3 -фенолбензоата. Точки для фенолбензоата и $4\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+$ и 2-CO_2^- -фенолбензоата отклоняются от этой прямой. Наклон последней в пределах возможных погрешностей не отличается от единицы. Однако величина отрезка ординаты $\Delta \lg k_{\text{NaCl}} - \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} = 0,40$ отличается от разности солевых эффектов щелочного гидролиза фенолбензоата в присутствии добавок NaCl и NaClO_4 т.е. от величины $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{H}} - \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{\text{H}} = -0,15 + 0,70 = 0,55$. Для $4\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+$ фенолбензоата $\Delta \lg k_{\text{NaCl}} - \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} = 0,73$ (см. табл. 8).

Поскольку условие $\Delta \lg k_{\text{NaCl}} - \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} = \Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{H}} - \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{\text{H}}$ (при постоянной ионной силе) в случае заряженных заместителей точно не выполняется, то вполне естественно, что величины $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} - \Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{H}}$ и $\Delta \lg k_{\text{NaCl}} - \Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{H}}$ для одного и того же заряженного заместителя значимо различаются. (см. табл. 8).

Полученные нами данные (табл. 8, рис. 5) показывают, что для получения постоянных электростатических составляющих для одного и того же заряженного заместителя, следует считать, что неэлектростатическая составляющая солевого эффекта в случае либо NaCl либо NaClO₄ отличается от аналогичной величины для фенолбензоата и, кроме того, зависит от типа заряженного заместителя. Например, если отождествлять величины $\Delta \lg k_{\text{NaCl}} - \Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{H}}$ электростатической составляющей, то неэлектростатическая составляющая солевого эффекта для 4-N(CH₃)₃⁺ - фенолбензоата в случае добавок NaClO₄ окажется при $\sqrt{\mu} = 2,3$ равной $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{H}} - 0,19 = -0,89$ и для 4-SO₃⁻, 3-CO₂⁻ и 4-O⁻ - фенолбензоатов равной $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{H}} + 0,15 = -0,55$. Если же считать величины $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} - \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{\text{H}}$ истинными электростатическими составляющими солевых эффектов для заряженных заместителей, то неэлектростатический член солевого эффекта для 4-N(CH₃)₃⁺ - фенолбензоата в случае добавок NaCl следует приравнять к нулю и для 4-SO₃⁻, 3-CO₂⁻ и 4-O⁻ - фенолбензоатов принять равным величине $2\Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{H}} = 0,30$.

Таким образом, результаты нашей работы свидетельствуют о том, что величины солевых эффектов $\Delta \lg k = \lg k - \lg k_0$ обусловлены не только электростатической составляющей и что при определении истинных величин электростатических составляющих солевых эффектов следует учитывать возможность специфического неэлектростатического влияния добавляемой нейтральной соли. Вопрос об истинных величинах электростатических составляющих солевых эффектов в случае щелочного гидролиза фенолбензоатов не может быть решен без дополнительной информации о величинах солевых эффектов в присутствии других нейтральных солей.

Таблица 7

Величины $\Delta \lg k = \lg k - \lg k_0$ для щелочного гидролиза
 фенилбензоата и 2-CH₃-фенилбензоата в присутствии
 добавок NaClO₄. 50°C, H₂O.

\sqrt{M}	$\Delta \lg k^H$	$\Delta \lg k^{2-CH_3}$
0,2	0,06	-
0,3	0,10	0,03
0,5	0,20	0,05
0,8	0,30	0,10
1,0	0,35	0,17
1,5	0,45	0,28
2,0	0,62	0,40
2,3	0,70	0,45

Таблица 8

Величины $\Delta \lg k = \lg k - \lg k_0$ и $\Delta \lg k - \Delta \lg k^H$
 для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов
 C₆H₅COOC₆H₄-X в присутствии добавок NaCl и NaClO₄
 при $\sqrt{M} = 2,3$. 50°C, H₂O.

заместитель X	добавки NaClO ₄		добавки NaCl	
	$\Delta \lg k$	$\Delta \lg k - \Delta \lg k^H$	$\Delta \lg k^\infty$	$\Delta \lg k^\infty - \Delta \lg k^H$
4-N(CH ₃) ₃ ⁺	- 1,28	- 0,58	- 0,54	- 0,39
4-SO ₃ ⁻	- 0,33	0,37	0,20(0,10*)	0,35(0,25*)
3-CO ₂ ⁻	- 0,37	0,33	0	0,15
4-O ⁻	- 0,10	0,60	0,26	0,41
2-CO ₂ ⁻	0,19	0,64**	0,36**	0,36**
H	- 0,70		- 0,15	
4-NO ₂	- 0,80***		-	
2-CH ₃	- 0,45		0	

* величина $\Delta \lg k$ при $\sqrt{M} = 2,3$

** вместо $\Delta \lg k^H$ использовалась величина $\Delta \lg k^{2-CH_3}$

*** величину $\Delta \lg k^{4-NO_2}$ следует уточнить.

Литература

1. В.М. Маремяз, Т.О. Пюсса, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 8, 127 (1971).
2. В.М. Маремяз, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 8, 591 (1971).
3. В.М. Нуммерт (Маремяз), М.К. Уудам, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 863 (1973).
4. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм, 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 (Маремяз), В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 697 (1972).
7. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяз), В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 871 (1972).
8. В.А. Пальм, Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт, И.В. Тальвик, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 243 (1973).
9. В.М. Нуммерт, И.Т. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., II, 609 (1975).
10. В.М. Нуммерт, И.Т. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., II, 911 (1975).
11. В.М. Нуммерт, И.Т. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., 12, 105 (1976).
12. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 12, 75 (1976).
13. В.М. Нуммерт, Реакц. способн. орг. соедин., 12, 153 (1976).
14. В.А. Пальм, Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт, М.М. Карельсон, И.А. Кошпель, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 223 (1973).
15. E. Tommila, Ann. Acad. Sci. Fenn., 57A, N 13, 3 (1941)
16. O.N. Witt, E.S. Johnson, Ber., 26, 1909 (1893)
17. Lassar-Cohn, J. Löwenstein, Berichte, 41, 3360 (1908)
18. J.F. Kirsch, W. Cleveell, A. Simon, J. Org. Chem., 33, 127 (1968)

19. A. Bernoulli, *Helv. Chim. Acta*, 9, 730 (1926)
20. В.М. Нуммерт, В.М. Пийрсалу, *Реакц. способн. орган. соедин.*, 11, 897 (1975).
21. Béhal, Choay, *Bull. Soc. Chim. France*[3], 11, 603.

УДК 547.26.07.

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ КОМПЛЕКСОМ
СЕРНОГО АНГИДРИДА С ТРИБУТИЛАМИНСМ В СРЕДЕ ИНЕРТНОГО
РАСТВОРИТЕЛЯ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ

Б.В.Пассет, В.К.Парников

Ленинградский химико-фармацевтический институт

Поступило 1 декабря 1976 г.

Исследована кинетика реакции сульфатирования алифатических спиртов комплексом $SO_3 \cdot NBu_3$ в среде 1,2-дихлорэтана и смеси 1,2-дихлорэтана с н-гексаном в присутствии трибутиламина. Установлено, что в среде 1,2-дихлорэтана по скорости сульфатирования спирты располагаются в ряд, соответствующий их способности к ассоциации. Сделано предположение, что спирт реагирует в активированной водородной связью форме. Предложен механизм реакции, рассчитаны кинетические и термодинамические параметры процесса.

Настоящая работа является продолжением изучения реакции сульфатирования алифатических спиртов комплексом $SO_3 \cdot NBu_3$. В предыдущем сообщении /1/ были приведены результаты исследования механизма и кинетики реакции при проведении ее в среде сульфатируемого спирта. Методика анализа хода реакции, синтез исходных веществ, очистка растворителей для данной работы были аналогичными /1/.

В качестве инертного растворителя для проведения реакции был выбран 1,2-дихлорэтан, отсутствие взаимодей-

ствия которого с SO_3 и его комплексами в условиях эксперимента было доказано /2/.

При стехиометрическом соотношении реагентов (спирт-комплекс) была получена характерная для автокаталитических реакций S -образная кривая изменения концентрации образующегося алкилсульфоксида во времени.

Известно /3/, что алифатические спирты образуют водородные связи с третичными аминами, благодаря чему на атоме кислорода гидроксила образуется больший отрицательный заряд, чем в молекуле исходного спирта, что резко увеличивает его реакционную способность как нуклеофила. Поскольку в процессе сульфатирования спиртов комплексом $SO_3 \cdot NBu_3$ выделяется трибутиламин /1/, то S -образный характер изменения концентрации сульфооксида во времени может быть объяснен.

Дальнейшее изучение взаимодействия проводилось в присутствии эквимолекулярного количества трибутиламина, чтобы компенсировать трибутиламин, связываемый по ходу реакции в трибутиламонийную соль алкилсульфоксида - конечный продукт реакции. В этих условиях в интервале 20-85% превращения субстрата реакция описывалась уравнением второго порядка; первого комплексу $SO_3 \cdot NBu_3$ и первого по предполагаемому ассоциату спирт-трибутиламин.

Сравнение реакционной способности алифатических спиртов в описанных условиях (табл.1) дало ряд, соответствующих их способности к ассоциации /4/, или кислотности /5/, что подтверждает предположение об участии спирта в активированной водородной связью форме.

Таблица 1

Значения констант скоростей сульфатирования алифатических спиртов комплексом $SO_3 \cdot NBu_3$ в 1,2-дихлорэтане в присутствии трибутиламина (323°K)

№	Спирт	$K \cdot 10^4$ л-моль ⁻¹ с ⁻¹	№	Спирт	$K \cdot 10^4$ л-моль ⁻¹ с ⁻¹
1	Метанол	11,1±0,1	4	1-бутанол	4,00±0,06
2	1-гептанол	4,68±0,07	5	1-пропанол	3,89±0,03
3	этанол	4,51±0,06	6	2-пропанол	0,999±0,013

Вычисление активационных параметров по наблюдаемым в 1,2-дихлорэтане константам скорости без учета равновесия:



невозможно.

При изучении влияния природы растворителя на равновесия аналогичные (1) было показано /6/, что в четыреххлористом углероде такие взаимодействия практически полностью сдвинуты в сторону образования ассоциатов. Такая же картина наблюдается в среде *n*-гексана.

Учитывая, что комплекс $SO_3 \cdot NBu_3$ и конечный продукт нерастворимы в *n*-гексане, а четыреххлористый углерод взаимодействует с третичными аминами /7/, данные по сульфатированию в *n*-гексане были получены экстраполяцией значений констант скоростей сульфатирования при различных соотношениях 1,2-дихлорэтан/*n*-гексан (см. табл.2).

Таблица 2

Константы скорости сульфатирования алифатических спиртов комплексом $SO_3 \cdot NBu_3$ в смеси 1,2-дихлорэтан/н-гексан (в % по объему)

№	Спирт	T°K	K · 10 ⁴ л.моль ⁻¹ с ⁻¹		
			100% ДХЭ	70% ДХЭ	30% ДХЭ
1	Метанол	313	$\epsilon_{отн.}^{25^\circ} = 8,26$ 4,50±0,04	$\epsilon_{отн.}^{25^\circ} = 5,78$ 16,2±0,1	$\epsilon_{отн.}^{25^\circ} = 2,48$ 102,7±0,6
		323	11,1±0,1	38,8±0,6	208 ± 2
		333	23,4±0,3	74,5±0,5	565 ± 4
2	1-пропанол	313	1,72±0,01	6,25±0,03	55,6±0,2
		323	3,89±0,02	16,5±0,01	143,6±0,8
		333	8,23±0,05	51,9±0,3	352±3
3	2-пропанол	313	0,387±0,002	1,52±0,01	2,92±0,02 ^х
		323	0,999±0,007	3,70±0,03	36,7±0,02
		333	2,56±0,01	12,2±0,1	111±1
4	1-гептанол	313	1,62±0,02	4,89±0,03	61,5±0,4
		323	4,68±0,02	15,6±0,5	137,4±0,5
		333	9,44±0,05	26,0±0,3	358±3

/ ж - 40% ДХЭ/ $\epsilon_{отн.}^{25^\circ} = \epsilon_{смеси ДХЭ/н-гекс.}^{25^\circ} \cdot \epsilon_{н-гекс.}^{25^\circ}$

В (табл.3) приведены уравнения регрессии соответствующих зависимостей (- lg K = y; $\epsilon_{отн.}^{25^\circ}$ смеси ДХЭ/н-гексан = x), где свободный член уравнения = - lg K в н-гексане.

Термодинамические характеристики (см. табл.4) сульфатирования метанола и 1-гептанола подтверждают, что сульфатирование алифатических спиртов комплексом $SO_3 \cdot NBu_3$ проходит по SN_2 механизму, как атака активированным водородной связью спиртом комплекса $SO_3 \cdot NBu_3$.

/ ϵ - диэлектрическая проницаемость, данные:

Справочник химика, Т. I., М., 1963/

Таблица 3
 Определение констант скорости сульфатирования
 алифатических спиртов в н-гексане экстраполяцией
 из смеси 1,2-дихлорэтан/н-гексан

№	Спирт	$T_{ок}$	Уравнение регрессии	$\bar{y} \pm S_y$	$K \cdot 10^2$ (н-гексан) $\frac{\text{л.моль}}{\text{л.с}^{-1}}$
1	Метанол	313	$y = -0,2354 \cdot X - 1,4118$	$3,57 \pm 0,01$	3,87
		323	$y = -0,2203 \cdot X - 1,1353$	$3,28 \pm 0,01$	7,42
		333	$y = -0,2406 \cdot X - 0,6772$	$2,81 \pm 0,02$	21,0
2	1-пропанол	313	$y = -0,2624 \cdot X - 1,6292$	$3,07 \pm 0,01$	2,35
		323	$y = -0,2760 \cdot X - 1,1578$	$2,67 \pm 0,02$	6,95
		333	$y = -0,2805 \cdot X - 0,7295$	$2,27 \pm 0,02$	18,6
3	2-пропанол	313	$y = -0,2798 \cdot X - 2,1146$	$3,57 \pm 0,11$	0,768
		323	$y = -0,2724 \cdot X - 1,7888$	$3,28 \pm 0,05$	1,67
		333	$y = -0,2838 \cdot X - 1,2555$	$2,81 \pm 0,01$	5,55
4	1-гептанол	313	$y = -0,2767 \cdot X - 1,5808$	$3,10 \pm 0,11$	2,62
		323	$y = -0,2655 \cdot X - 1,2594$	$2,66 \pm 0,06$	5,50
		333	$y = -0,2770 \cdot X - 0,8266$	$2,35 \pm 0,05$	14,9

Несколько завышенные значения / $\lg A$ / сульфатирования 1-пропанола и 2-пропанола комплексом $SO_3 \cdot NBu_3$ по сравнению с обычными для бимолекулярных реакций / 8 /, можно отнести за счет их меньшей, чем у метанола и 1-гептанола способности к ассоциации. Если учесть этот факт, то можно предположить, что все приведенные алифатические спирты в среде инертного растворителя реагируют по сле-

лучшей схеме:

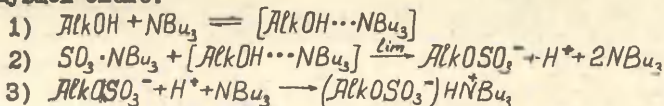


Таблица 4

Термодинамические характеристики сульфатирования алифатических спиртов комплексом $\text{SO}_3 \cdot \text{NBu}_3$ в н-гексане в присутствии трибутиламина.

№	Спирт	$\lg A$	$-\Delta S$ э.е.	E^* ккал/моль
1	Метанол	10,7	11±2	17,4±0,7
2	1-пропанол	13,3	0,5±2,0	21,4±0,6
3	2-пропанол	12,1	5±2	20,4±0,7
4	1-гептанол	10,9	10±2	17,9±0,6

Литература

1. В.К.Паршиков, Б.В.Пассет, Н.В.Копенна, Реакц. способн. орган. соедин., 13, вып. 3(47), (1976).
2. G. A. Ratcliff, Ph. D. Dissertation, Cornell University, Ithaca, New-York, Dissertation Abstr., 14, 2018(1954).
3. G. M. Barrow, J. Chem. Phys., 21, 2008(1954).
4. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, под ред. В.А.Палым, т.1(1), М., 152 (1975).
5. С.М.Шеня, П.П.Родионов, Реакц. способн. орган. соедин., 12, вып.1(43), 7(1975).
6. В.М.Чулановский, ДАН СССР, 93, 25(1953);
Дж.Пиментел, О.Мак-Клеелан, Водородная связь, "Химия", Л., 75(1964).
7. G. Dufahl, G. Heublein, Z. Prakt. Chem., 20, 323(1963).
8. Е.А.Мелвин-Хьюз, Равновесие и кинетика реакций в растворах, "Химия", М., 47(1975).