



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIII
ВЫП. I(45)
Май 1976

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIII

ВЫП. I(45)

Май 1976

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

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

Арх.

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

4068

С о д е р ж а н и е

П.В. Тарасенко, Э.А. Пономарева, Г.Ф. Дворко, Е.П. Бабин, Кинетика и механизм щелочного расщепления вердазилиевых солей. Эффект заместителя, изокинетическая зависимость.....	5
В.С. Шкляев, Е.Ю. Посягина, Е.В. Дормидонтова, Г.С. Посягин, Реакционная способность соединений с диарилметилольной группой. XXI. Константы ионизации 1,1-диарил-2-аминоэтанолов.23	23
В.С. Шкляев, В.И. Панцуркин, Константы ионизации аминок амидов дифенилуксусной и аминокэфиров пара-замещенных бензойных кислот.....	33
Б.А. Ивин, Г.В. Рутковский, Т.Н. Русавская, Е.Г. Сочилин, Ненасыщенные производные гидантоина. XVI*. Влияние температуры на скорость щелочного гидролиза моноанионов 5-(4-R-бензил-иден)-гидантоинов.....	41
Б.А. Трофимов, В.Б. Модонов, Ю.Л. Фролов, Е.П. Вялых, Т.Н. Баженова, Н.К. Гусарова, Г.Г. Ефремова, С.В. Амосова, В.В. Кейко, Дипольные моменты и ρ - π -сопряжение алкилтиоэтанов.....	57
Р.В. Визгерт, Н.Г. Корженевская, Ю.Т. Скрипник, М.П. Стародубцева, Н.П. Бигашева, Кислотно-основные свойства алкан- и арилсульфоанилидов.....	67
В.М. Нуммерт, В.А. Пальм, Исследование электропроводности α -соопа-фенилтозилата в водных растворах NaOH.....	75
С.И. Миллер, Механизм йодирования однозамещенных ацетиленов йодом в диметилформамиде.....	85

Ю.Л. Халдна, И.А. Коппель, Шкала активности протонов для водных растворов серной и хлорной кислот.....	89
В.С. Шкляев, Б.Б. Александров, А.В. Милютин, Реакционная способность соединений с диарилметилольной группой. XXII. Кинетика циклизации бензшламидов диарилгликолевых кислот.....	95
В.М. Нуммерт, И.Г. Алакиви, Изучение кинетики гидролиза бензоатов. IX. Щелочной гидролиз фенилбензоата при различных температурах в воде.....	105
В.А. Пальм, Исследование возможных приложений модели орбитальных энергий атомов. 3. Оценка констант попарного экранирующего взаимодействия электронов для орбиталей второго слоя.....	117
В.А. Пальм, Исследование возможных приложений модели орбитальных энергий атомов. 4. Энергетически точный базис для квантово-химических расчетов и возможная процедура последних.....	131
В. Пяллин, А. Ляэне, У. Таммару, А. Туулметс, Каталитическое влияние органических оснований на реакцию ацетиленов с фенилмагнийбромидом.....	141
В.М. Нуммерт, Исследование электропроводности $p\text{-SO}_2\text{Na-}$, $p\text{-ONa-}$ и $o\text{-ONa-}$ фенилтозилатов в водных растворах щелочи	153

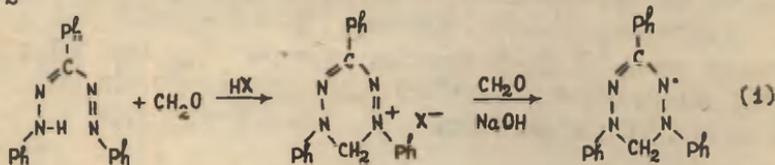
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЩЕЛОЧНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ВЕРДА-
ЗИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ. ЭФФЕКТ ЗАМЕСТИТЕЛЯ, ИЗОКИНЕТИЧЕС-
КАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

Н.В.Тарасенко, Э.А.Пономарева, Г.Ф.Дворко, Е.П.Бабин
Киевский политехнический институт
Киев-56, Брест-Литовский проспект, 39

Поступило 4 января 1976 г.

Препаративно и кинетически изучена реакция 1,5-ди-
фенил-3-арилвердазилий-бромидов ($X-RN^+Br^-$, $X=NO_2, Cl, H, CH_3, CH_3O$)
с $NaOH$ в 75% водном CH_3CN , $v = k_2(X-RN^+)(OH^-)$. При дейст-
вии эквимолекулярного количества щелочи $X-RN^+Br^-$ на 2/3
превращается в вердазильный радикал и на 1/3 в трифенил-
N-формилформазаан. В ряду заместителей $CH_3O < CH_3 < H < Cl <$
 $< NO_2$, k_2 возрастает в 3 раза ($55,8^\circ C$). Значения ΔH^\ddagger варьи-
руют от 26 до 46 ккал/моль, а ΔS^\ddagger от 33 до 91 э.е. Ве-
личины $\lg k_2$ превосходно коррелируют с σ^+ -константами за-
местителей. Для замещенных вердазилиевых солей соблюда-
ется изокинетическая зависимость, $\beta = 349 \pm 2^\circ K$. Сделан
вывод, что на первой стадии реакции происходит мономоле-
кулярное расщепление $X-RN^+$ с образованием аминокарбока-
тиона, который в лимитирующей стадии реагирует с OH^- .
Постулированная кольчато-цепная таутомерия вердазили-
евых солей определяет их реакционную способность.

Один из способов синтеза трифенилвердазилов состоит в
получении из трифенилформазаана, CH_2O и кислоты трифенилвер-
дазильевой соли, которая затем при действии избытка щелочи и
 CH_2O количественно превращается в трифенилвердазил^I:



Механизм последней стадии реакции до сих пор оставался неясным². Мы изучили препаративно и кинетически реакцию вердазилиевых солей с основаниями (OH^- , RO^- , R_3O^-) и нашли, что она представляет собой многостадийный консекитивный процесс, на первой стадии которого происходит расщепление вердазилиевого катиона аналогично реакции гофмановского расщепления четвертичных аммониевых оснований³.

Экспериментальная часть

Трифенилвердазилий-бромид ($\text{H-RN}^+\text{Br}^-$) получен из трифенилвердазила ($\text{H-RN}'$) и брома в бензоле⁴. I-5-Дифенил-3-(4-нитрофенил)-, I-5-дифенил-3-(4-метоксифенил)-, I,5-дифенил-3-(4-хлорфенил)- и I,5-дифенил-3-(4-метилфенил)-вердазилий-бромиды ($\text{NO}_2\text{-RN}^+\text{Br}^-$, $\text{CH}_3\text{O-RN}^+\text{Br}^-$, $\text{Cl-RN}^+\text{Br}^-$ и $\text{CH}_3\text{-RN}^+\text{Br}^-$) синтезированы с практически количественным выходом из соответствующих радикалов и Br_2 аналогично $\text{H-RN}^+\text{Br}^-$ (табл. I).

Таблица I

I,5-Дифенил-3-арилвердазилий-бромиды ($\text{X-RN}^+\text{Br}^-$)

X	Брутто-формула	Т.пл., °C разл.	Вычищено, %		Найдено, %		в CH_3CN^*	
			Br	N	Br	N	λ_{max} нм	$\lg \epsilon$
CH_3O	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ON}_4\text{Br}$	163-164	18,9	13,2	19,0	13,1	575	3,92
CH_3	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Br}$	151	19,7	13,8	19,8	14,0	545	4,01
Cl	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{BrCl}$	147	-	13,1	-	13,2	545	4,04
NO_2	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_5\text{Br}$	130	18,3	16,0	17,9	15,8	535	4,06

*) В 75% водном CH_3CN положение полосы и ее интенсивность практически те же, что и в чистом ацетонитриле (для $\text{H-RN}^+\text{X}^-$ λ_{max} 540 нм, $\lg \epsilon$ 4.09).

Трифенилвердазилиевые радикалы ($\text{X-RN}'$) синтезированы и очищены как в I⁴. Даны радикал, величины λ_{max} (нм) и $\lg \epsilon$ в 75% водном CH_3CN : $\text{H-RN}'$, 720, 3.64; $\text{CH}_3\text{O-RN}'$, 725, 3.62; $\text{Cl-RN}'$, 715, 3.63; $\text{NO}_2\text{RN}'$, 730, 3.51; $\text{CH}_3\text{-RN}'$, 725, 3.65.

Препаративные опыты, проведенные в смесях CH_3CN (ДМФ)– H_2O (3:1) показали, что с эквимолекулярным количеством NaOH $\text{H-RN}^+\text{Br}^-$ на 2/3 превращается в H-RN^* (идентифицирован спектроскопически) и на 1/3 в 1,3,5-трифенил-5-формилформазан (I). Опыты, проведенные в токе O_2 и N_2 , дают одинаковые результаты. При избытке NaOH выход H-RN^* не меняется, а вместо I с тем же выходом образуется трифенилформазан (идентифицирован по температуре плавления смешанной пробы и спектроскопически, в CH_3CN λ_{max} 480 нм, ϵ 4.20)⁵. При избытке CH_2O и NaOH в водном CH_3CN или ДМФ соль количественно превращается в радикал.

При действии на $\text{H-RN}^+\text{Br}^-$ фенолята натрия практически количественно образуется 1,3,5-трифенил-5-феноксиметил-формазан (II), а при реакции с алкоголятами в растворе спиртов или ДМФ на воздухе или в токе N_2 количественно образуется H-RN^* . В последнем случае происходит дегидрирование спирта с образованием соответствующего карбонильного соединения. При взаимодействии $\text{X-RN}^+\text{Br}^-$ с MeONa , EtONa , PrONa и $i\text{-PrONa}$ были выделены из реакционных растворов CH_2O , CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ и CH_3CCH_3 в виде 2,4-динитрофенилгидразонов с выходами 29, 92, 94 и 48% соответственно.

1,3,5-Трифенил-5-формилформазан (I). К 3,3 г (0,01 M) $\text{H-RN}^+\text{Br}^-$ в 150 мл 80% водного ДМФ прилили 10 мл 1 N раствора NaOH (0,01 M), прибавили 400 мл насыщенного водного раствора KCl , зеленый осадок отфильтровали и высушили в вакууме над CaCl_2 . Получили 2,95 г смеси, содержащей 64% H-RN^* (спектроскопия). Растворили смесь в 100 мл CCl_4 , прибавили 0,50 г (0,0031 M) Br_2 в 30 мл CCl_4 , отфильтровали образовавшуюся из H-RN^* и Br_2 соль $\text{H-RN}^+\text{Br}^-$ (соединение I с Br_2 не реагирует), фильтрат промыли водой, высушили и упарили. В остатке оранжево-красное масло, закристаллизовывающееся при растирании с гексаном. После кристаллизации из смеси бензол-гексан (2:1) получено 0,71 г I, т.пл. II4–II5°C. В диоксане λ_{max} 380, 280, 252 нм, ϵ 3,49, 4.25, 2.29.

Соединение I было получено ранее окислением H-RN^* кис-

лородом воздуха в бензоле в присутствии активированного угля⁶. При действии щелочи оно быстро и количественно превращается в трифенилформазан.

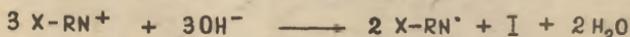
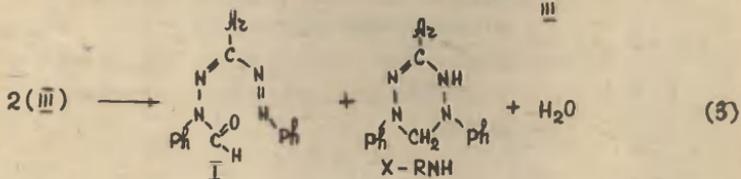
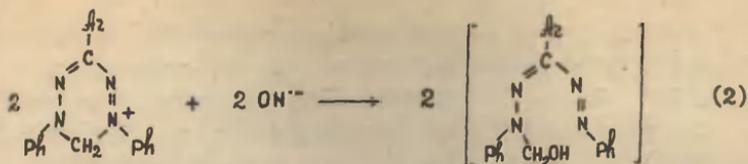
1,3,5-Трифенил-5-феноксиметилформазан (П). К 4,0 г (0.0102 M) $\text{H-RN}^+\text{Br}^-$ в 100 мл 80% водного ДМФ прибавили 1.2 г PhONa (0.0104 M) в 50 мл 80% водного ДМФ, к образующемуся зеленому раствору прилили 500 мл насыщенного водного раствора KCl , осадок отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме над CaCl_2 . Получено 3,9 г светло-зеленого порошка, содержащего 8% H-RN^* . После четырехкратного переосаждения из бензола гексаном 1.4 г светло-серого микрокристаллического порошка, т.пл. 97° с разл. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено %: С 77.0, Н 5.6, N 13.6. Найдено %: С 76.9, Н 5.4, N 13.8. Молекулярный вес 422 (криоскопия в бензоле), вычислено 407. УФ спектр в диоксане: λ_{max} 236 и 343 нм, ϵ_{236} 4.47 и 4.29; ИМР-спектр в тетрахлорэтилене: δ 2.95 м.д. (2Hs), N- $\text{CH}_2\text{-O}$. При действии NaOH П превращается в трифенилформазан.

Кинетические опыты проводили в цитратном буфере в 75% (об) водном CH_3CN . Скорость реакции контролировали по изменении концентрации X-RN^+ , в отдельных случаях дополнительно по X-RN^* . Концентрация $\text{X-RN}^+\text{Br}^-$ в кинетических опытах была $(0.4-2) \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Спектры ИМР снимали на Varian A 60A (60 Мгц). Измерения pH производили в термостатированной ячейке прибора "pH-340".

Результаты и обсуждение

На рис. I приведен характерный кинетический опыт, который показывает, что из одного моля прореагировавшей соли $\text{H-RN}^+\text{Br}^-$ образуется 2/3 моля H-RN^* . Аналогичная картина наблюдается для всех солей. Препаративные опыты показали, что другим продуктом реакции является 1,3,5 - трифенил-5-формил-формазан (I), выход которого составляет 1/3 моля из 1 моля соли. Образование одного моля I и двух молей H-RN^* из трех молей $\text{H-RN}^+\text{Br}^-$ и трех молей NaOH можно объяснить последовательным протеканием реакций (2), (3) и (4).



На первой стадии реакции при действии OH^- на трифенилвердазилиевый катион происходит реакция типа гофмановского расщепления четвертичных аммониевых оснований с образованием неустойчивого N -метилольного производного формазана (III), которое быстро диспропорционирует до I и лейковердазила (X-RNH). Последняя стадия (4) является обратной реакции диспропорционирования трифенилвердазилов при действии кислот².

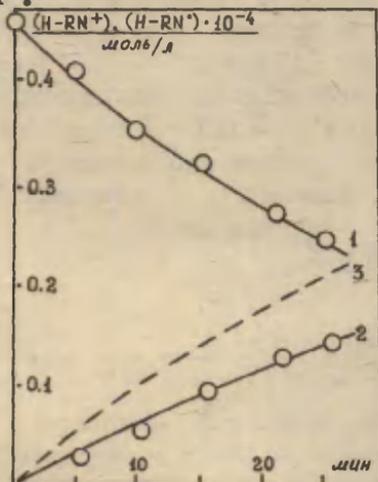
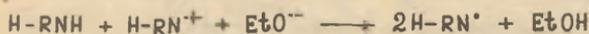
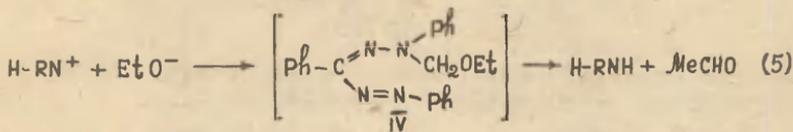


Рис. I. Кинетика реакции $\text{H-RN}^+\text{Br}^-$ с OH^- в 75% водном CH_3CN ($50,5^\circ\text{C}$), $\text{pH}_{\text{набл.}} = 8,80$
 I — изменение концентрации $\text{H-RN}^+\text{Br}^-$;
 2 — изменение концентрации H-RN ;
 3 — рассчитанное изменение концентрации H-RN в предположении, что из одного моля $\text{H-RN}^+\text{Br}^-$ образуется моль H-RN .

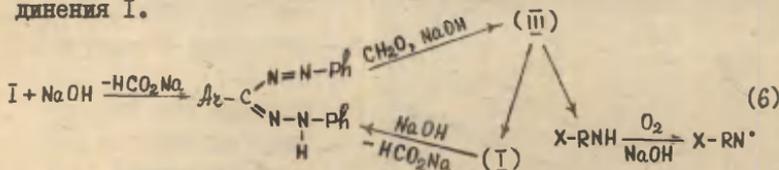
Подтверждением предложенной схемы щелочного расщепления $X-RN^+Br^-$ может служить то, что при действии на $H-RN^+Br^-$ $PhONa$ практически количественно образуется I,3,5-трифенил-5-феноксиметилформазан (II), а в реакции $H-RN^+Br^-$ с алкоголятами на воздухе или в токе N_2 количественно образуется $H-RN^*$ и соответствующее карбонильное соединение. Последнюю реакцию можно представить схемой



Образуемое в результате гофмановского расщепления трифенилвердазилиевого катиона соединение IV быстро превращается в $H-RNH$ и карбонильное соединение *).

Различное поведение продуктов гофмановского расщепления $H-RN^+Br^-$ при действии RO^- , OH^- или PhO^- связано, по-видимому, с тем, что в первом случае реакция дегидрирования протекает внутримолекулярно, во втором — межмолекулярно, а в последнем случае она не идет.

Предложенная схема реакции $X-RN^+Br^-$ с $NaOH$ дает возможность объяснить количественный выход трифенилвердазила при действии избытка CH_2O и $NaOH$ на $X-RN^+Br^-$ или трифенилформазан². Ключом для понимания этих процессов служит реакция образования и циклического превращения соединения I.



ж) В работе ¹ показано, что взаимодействие иминоксидийгалогенидов со спиртами также приводит к образованию карбонильных соединений.

При действии CH_2O на трифенилформазан в присутствии щелочи, как и в присутствии кислоты, происходит образование N-метилольного производного формазана III, которое затем диспропорционирует до I и X-RNH. Соединение I при действии NaOH быстро превращается в трифенилформазан, а лейковердазил в присутствии NaOH легко окисляется кислородом воздуха до радикала. Подтверждением этой схемы является то, что трифенилформазан в атмосфере N_2 превращается в H-RNH, а при продувании O_2 - в X-RN. Предположению I,2, что при действии CH_2O и NaOH на X-RN⁺Br⁻ происходит прямое восстановление соли (X-RN⁺Br⁻ + CH_2O + 2 NaOH → X-RNH + HCO_2Na + NaBr) противоречит тот факт, что в этом случае радикал образуется как в атмосфере O_2 , так и в N_2 . Образование формазата объясняется схемой (6).

Предложенная схема реакции трифенилвердазилневых солей со щелочью может объяснить экспериментальные результаты (образование 2 молей X-RN' и I моля соединения I. из 3 молей X-RN⁺Br⁻ и 3 молей NaOH) только в том случае, если наиболее медленной стадией этого процесса является реакция гофмановского расщепления соли (2). Исследование кинетики реакции подтверждает это предположение.

Скорость превращения X-RN⁺Br⁻ при постоянном значении pH в 75% водном CH_3CN хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$v = k_1 (\text{X-RN}^+ \text{Br}^-). \quad (7)$$

Анаморфозы кинетических кривых (рис.2) иллюстрируют справедливость этого вывода. Из рисунка видно, что параллельные опыты хорошо сходятся. Значения k_1 , вычисленные по расходу соли и образованию радикала, удовлетворительно совпадают. Так, значение k_1 , рассчитанное из опыта, приведенного на рис.1, по расходу соли, равно $4.2 \cdot 10^{-4}$, а по образованию радикала - $3.9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

С увеличением $\text{pH}_{\text{набл.}}$ раствора скорость реакции возрастает (рис.3), причем наклон прямой в координатах $\lg k_1 - \text{pH}_{\text{набл.}}$ равен единице. Это говорит о том, что скорость превращения X-RN⁺Br⁻ в общем виде должна описываться уравнением второго порядка:

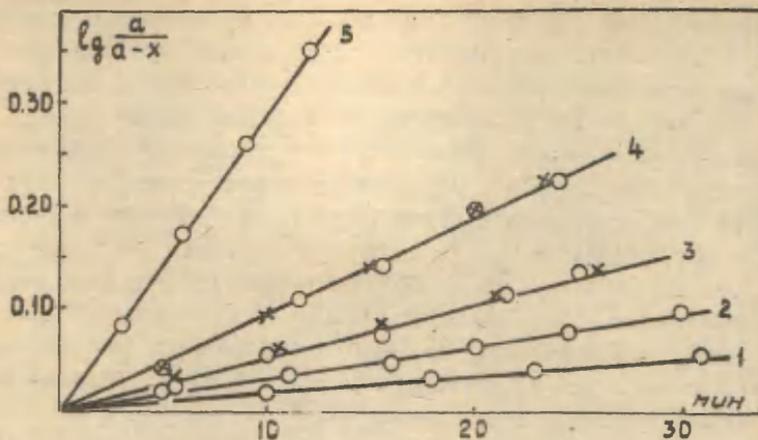


Рис.2. Кинетика реакции $\text{H-RN}^+\text{Br}^-$ с OH^- в 75% водном CH_3CN

Опыт	$t, ^\circ\text{C}$	$\text{pH}_{\text{набл.}}$	$(\text{H-RN}^+\text{Br}^-) \cdot 10^5$, моль/л
1	40.5	8.48	6.47
2	43.5	8.58	3.86
3	45.8	8.65	5.26
4	50.5	8.80	5.92
5	55.8	8.95	5.51

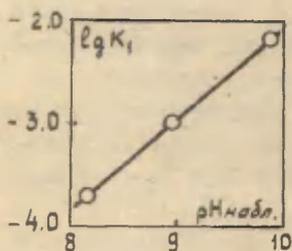


Рис.3. Зависимость $\lg k_1$ от $\text{pH}_{\text{набл.}}$ для реакции $\text{H-RN}^+\text{Br}^-$ в 75% водном CH_3CN (55.8°C).

Таблица 2
Зависимость $\text{pH}_{\text{набл.}}$ от температуры для цитратных буферных растворов в 75% водном CH_3CN

$t, ^\circ\text{C}$	$\text{pH}_{\text{набл.}}$		
20	7.00	7.80	8.70
30	7.28	8.15	-
40	7.60	8.50	-
50	7.95	8.80	9.70

$$v = k_2(X-RN^+Br^-)(OH^-) \quad (8)$$

Для расчета $k_2 = k_1/(OH^-)$

мы измерили при различных температурах значения $pH_{набл.}$ в зависимости от концентрации $Et_4N^+OH^-$ в 75% водном CH_3CN (рис.4). Из данных табл.2 и рис.4 вычисляли концентрацию гидроксидов в каждом отдельном кинетическом опыте.

В табл.3 представлены результаты кинетических опытов.

Полученные данные показывают, что скорость превращения вердазилиевых солей в радикал лимитируется стадией взаимодействия соли с OH^- . Можно было бы сделать вывод, что расщепление трифенилвердазилиевого катиона протекает как реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2) аналогично реакции бимолекулярного гофмановского расщепления четвертичных аммониевых оснований.

Однако анализ температурной зависимости скорости и эффекта заместителя показывает, что взаимодействие гидроксидов с вердазилиевым катионом представляет собой более сложный процесс.

Скорость изученной реакции мало зависит от природы заместителя, возрастая при переходе от CH_3O-RN^+ к NO_2-RN^+ в 3 раза (55,8°C).

В то же время величины энтальпий и энтропий активации реакции изменяются достаточно сильно (на 20 ккал/моль и 60 э.е. соответственно) (табл.4). Обращают на себя внимание необычно высокое значение ΔH^\ddagger (26-46 ккал/моль) и особенно ΔS^\ddagger (33-91 э.е.).

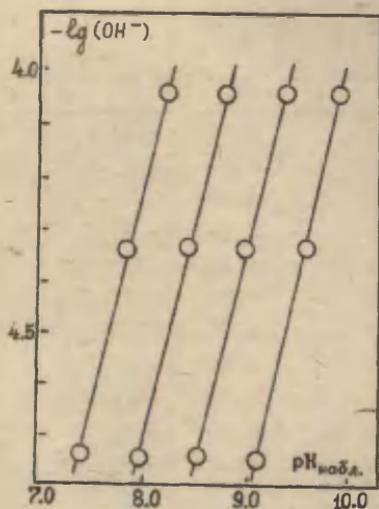


Рис.4. Зависимость $pH_{набл.}$ от концентрации $Et_4N^+OH^-$ в 75% водном CH_3CN при 20, 30, 40 и 50°C.

Таблица 3

Кинетика реакции $X-RN^+Br^-$ с OH^- в 75% водном CH_3CN

X	°C	pH _{набл}	$10^4 k_1^*$, с ⁻¹	$-lg(OH^-)$	k_2 л/моль.с
I	2	3	4	5	6
H	35,0	9,20	1,56	3,96	$1,46 \pm 0,03$
	40,5	9,35	4,22	4,08	$5,07 \pm 0,22$
	40,5	8,48	0,677	4,87	$5,02 \pm 0,24$
	43,5	8,58	1,17	4,93	$9,95 \pm 0,17$
	45,0	9,50	9,23	4,17	$13,7 \pm 0,3$
	45,8	8,65	2,07	4,93	$19,7 \pm 1,4$
	49,0	9,65	21,5	4,25	$38,2 \pm 0,7$
	50,5	8,80	3,85	5,17	$56,9 \pm 2,9$
	55,8	8,13	2,02	5,92	168 ± 12
	55,8	8,95	10,3	5,20	166 ± 8
	55,8	9,90	66,8	4,38	160 ± 4
CH ₃ O	40,9	8,62	0,940	4,74	$5,16 \pm 0,03$
	40,9	8,90	1,55	4,51	$5,02 \pm 0,20$
	40,9	9,58	7,28	3,93	$6,18 \pm 0,17$
	42,5	8,55	0,900	4,89	$7,00 \pm 0,16$
	46,3	8,67	1,35	4,99	$13,2 \pm 0,5$
	49,7	8,78	2,55	5,06	$29,3 \pm 0,2$
	52,6	8,87	3,50	5,13	$47,2 \pm 2,7$
	55,8	8,95	6,82	5,20	108 ± 5
CH ₃	38,0	8,04	0,720	4,81	$4,65 \pm 0,06$
	42,5	8,55	1,25	4,91	$10,2 \pm 0,5$
	46,9	8,70	2,51	5,00	$25,1 \pm 1,0$
	51,4	8,85	3,82	5,10	$48,1 \pm 1,3$
	55,8	8,95	8,38	5,20	133 ± 7

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6
Cl	33,0	8,24	1,02	4,70	5,11±0,20
	38,0	8,40	1,39	4,81	8,97±0,19
	43,0	8,56	3,32	4,92	27,6±0,6
	49,7	8,78	7,50	5,08	90,2±2,4
	55,8	8,95	13,1	5,20	208±3
NO ₂	34,0	8,27	3,84	4,72	20,2±1,0
	39,7	8,45	6,28	4,85	44,4±1,0
	40,9	8,05	3,26	5,24	56,7±1,7
	40,9	8,48	7,10	4,87	52,6±1,5
	40,9	9,10	25,3	4,34	55,8±2,2
	45,0	8,63	9,54	4,96	87,0±4,0
	49,9	8,79	15,6	5,07	148±1
	55,8	8,95	23,1	5,20	366±5

ж) Среднее из двух-трех определений при различных концентрациях $X-RN^+Br^-$.

Это может служить указанием на то, что реакция $X-RN^+Br^-$ с OH^- является многостадийным процессом.

На рис.5 показана зависимость $\lg k_2$ от $1/T$. Для замещенных вердазилиевых солей аррениусовские прямые пересекаются примерно в одной точке. Наблюдающаяся изокINETическая зависимость указывает на однородность взаимодействия в ряду замещенных солей⁸. Примечательно, что величина изокINETической температуры имеет значение, близкое к температуре эксперимента, $\beta = 349 \pm 5^\circ K$ (вычислено из попарного пересечения прямых рис.5 для четырех замещенных вердазилиевых солей). Прямая для $H-RN^+Br^-$ в координатах $\lg k_2 - 1/T$ имеет наибольший наклон и пересекает прямые для $CH_3O-RN^+Br^-$ и $CH_3-RN^+Br^-$ при 308 и 338°K соответственно. Наблюдающееся отклонение температурной зависимости $\lg k_2$ для $H-RN^+Br^-$ значительно выходит за пределы экспериментальных ошибок (например, доверительные интервалы при 40,5 и 55,8°С соответственно 0,30

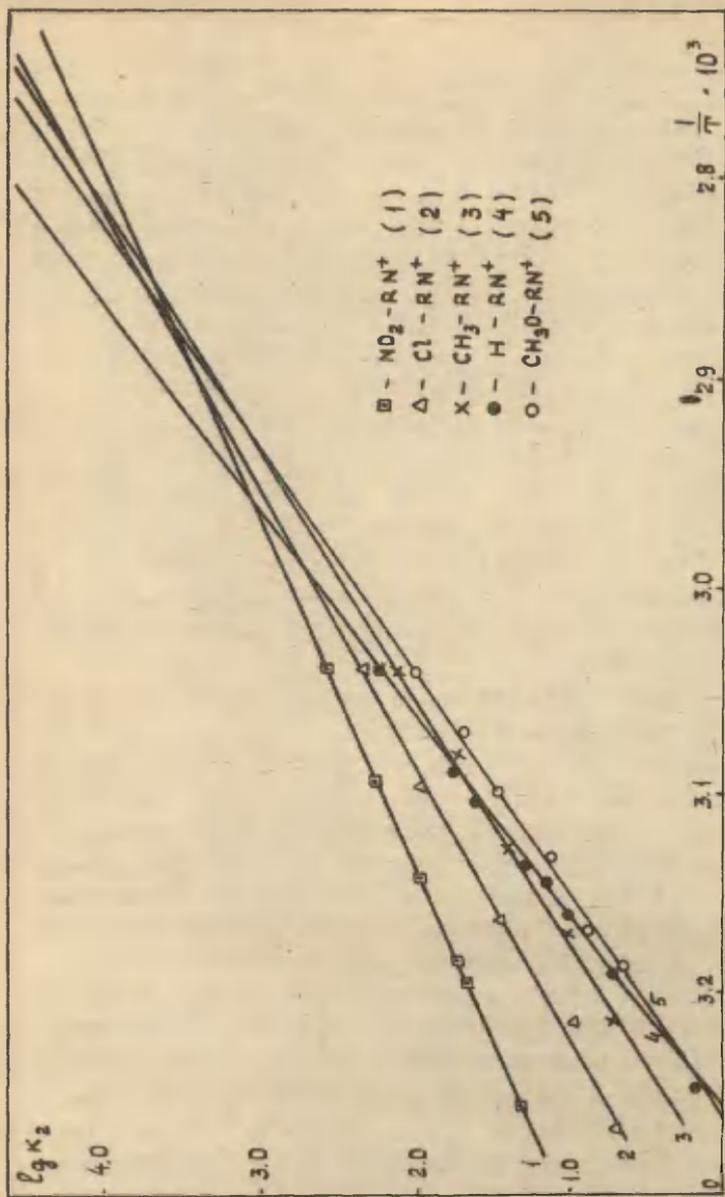


Рис. 5. Зависимость $\lg k_2$ от $1/T$ для реакции $\text{X-RN}^+\text{Br}^- + \text{CH}^-$ в 75% водном CH_3CN .

Таблица 4

Активационные параметры ж) реакции $X-\text{RN}^+\text{Br}^-$ с OH^- и вычисленные из температурной зависимости значения k_2 при 35,45 и 55,8°C в 75% водном CH_3CN

X	k_2 , л/моль·с жж)			ΔH^\ddagger ккал/моль	ΔS^\ddagger э.е.	ΔG^\ddagger (318,2°K) ккал/моль
	35°	45°	55,8°			
CH_3O	1,23	10,8	100 (108)	41,6±2,1 $r = 0,997$	76,8±6,6	17,2
CH_3	2,41	16,8	125 (133)	37,1±1,7 $r = 0,998$	63,6±5,5	16,9
H	1,35 (1,46)	14,8 (13,7)	170 (165)	46,0±0,7 $r = 0,999$	91,4±2,2	17,0
Cl	6,44	37,0	217 (208)	33,3±2,0 $r = 0,996$	53,4±6,3	16,3
NO_2	22,8	90,1 (87,0)	371 (366)	26,3±0,6 $r = 0,999$	33,0±1,9	15,8

ж) Значения ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger вычислены способом наименьших квадратов на ЦВМ "Напри-2" из уравнения прямой $y = a + bx$, где $y = R \cdot \ln k_2 / T$, $a = R \ln k / h + \Delta S^\ddagger$, $b = -\Delta H^\ddagger$, $x = 1/T$.

жж) В скобках даны экспериментальные значения констант.

и 10, $R=0,95$, $f=5$ и 7) и указывает на нарушение в этом случае однородности взаимодействия.

Значения изокINETической температуры, вычисленные для четырех замещенных вердазилиевых солей из зависимостей $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ $\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger$ и $\lg k_2(35^\circ) - \lg k_2(55,8^\circ\text{C})$ равны соответственно 350 ($r=0,999$), 352 ($r=0,994$) и 349°K ($r=0,999$).

Величины $\lg k_2$ изученных реакций превосходно коррелируют с σ^+ -константами заместителей:

$$\lg k_2^x / k_2^0 = 0,825 \sigma^+; r = 0,999, s = 0,036 \quad (35)$$

$$\lg k_2^x / k_2^0 = 0,605 \sigma^+; r = 0,997, s = 0,036 \quad (45)$$

$$\lg k_2^x / k_2^0 = 0,350 \sigma^+; r = 0,996, s = 0,037 \quad (55,8^\circ\text{C}).$$

Корреляция с σ^0 неудовлетворительная.

Значение изокINETической температуры, найденное из зависимости $\rho^+ - 1/T$, равно 346°K ($r = 0,999$).

Таким образом, средняя величина изокINETической температуры для замещенных вердазилиевых солей, найденная пятью различными методами, равна $349 \pm 2^\circ\text{K}$.

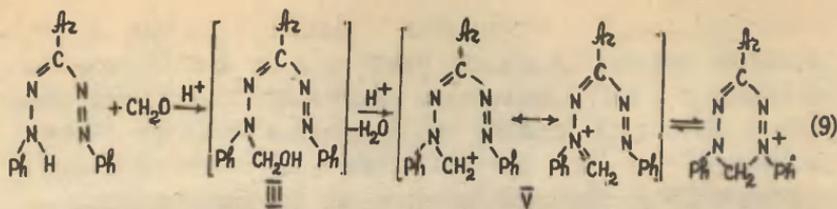
На выполнение в нашем случае изокINETической зависимости указывает также наличие прямопропорциональной зависимости ρ^+ от $1 - \beta/T^9$: $\rho^+ = 6.15(\beta/T - 1)$, $r = 0.999$.

Наличие корреляции с β^+ -константами заместителей говорит о том, что заместители в пара-положении С-фенильного кольца находятся в прямом резонансном взаимодействии с реакционным центром (группа CH_2) трифенилвердазилиевого катиона. Положительное значение ρ^+ указывает, что возникающий в переходном состоянии положительный заряд на метиленовой группе стабилизируется за счет делокализации заряда на заместитель.

Можно было бы предположить, что углерод метиленовой группы $\text{X-RN}^+\text{Br}^-$, как и метиленовой группы дифенилметана¹⁰, находится скорее в состоянии sp^2 -, чем sp^3 -гибридизации. Однако такое предположение противоречит фактам¹¹.

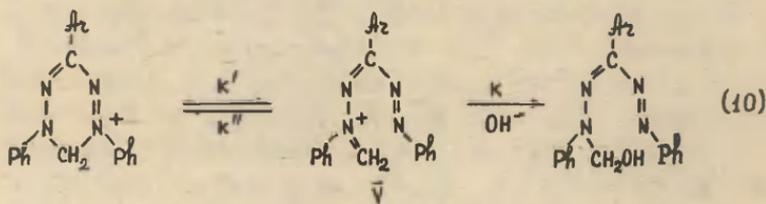
Имеющиеся в литературе сведения по пространственному строению трифенилвердазила² показывают, что он имеет форму ванны, причем метиленовая группа отклоняется от плоскости, в которой расположены четыре атома азота, на 43° . Аналогичное строение можно ожидать и для вердазилиевых солей. В таком случае прямая нуклеофильная атака OH^- на метиленовую группу соли маловероятна, поскольку возможное место атаки с одной стороны экранировано фенильными группами в положениях 1 и 5, а с другой — плоскостью гетероциклического кольца. Поэтому необходимо сделать предположение, что нуклеофильной атаке OH^- на группу CH_2 должна предшествовать какая-то предварительная стадия.

Путеводной нитью для понимания механизма щелочного расщепления вердазилиевых солей может служить реакция образования $\text{X-RN}^+\text{Br}^-$ из трифенилформазана, CH_2O и кислоты (схема I), которую следует рассматривать как обратную реакции щелочного расщепления $\text{X-RN}^+\text{Br}^-$.



Аминокарбокатион У, образующийся при действии протона на соединение Ш, является довольно устойчивым¹². Согласно Беккеру¹³, его электрофильность примерно равна электрофильности формальдегида. Аминокарбокатионы обычно постулируются в качестве промежуточных продуктов реакций карбонильных соединений с аминами, в частности, в реакции Манниха (катион Манниха)¹⁴.

Рассмотренный механизм реакции образования вердазилиевых солей дает возможность предположить наличие кольчаточной таутомерии для вердазилиевого катиона. В связи с этим механизм образования N-метилдольного производного Ш в реакции $X-RN^+$ с OH^- можно записать схемой



На первой равновесной стадии происходит реакция мономолекулярного гофмановского расщепления $X-RN^+$ (E1) с образованием катиона Манниха У, который затем в более медленной стадии подвергается нуклеофильной атаке OH^- (S_N2)¹⁵. В этом случае значение k_2 в уравнении (8) равно

$$k_2 = \frac{k \cdot k'}{k'' + k(OH^-)}, \quad \text{при } k''/k' \gg (OH^-) \quad k_2 = k \cdot k'/k''.$$

Высокие значения ΔS^\ddagger реакций $X-RN^+Br^-$ с OH^- обусловлены, с одной стороны, увеличением энтропии в результате размыкания тетразинового цикла, с другой - снижением простран-

венных требований к переходному состоянию в реакции S_N2 . Последняя реакция происходит между сильно сольватированными ионами U и OH^- и приводит к образованию нейтральной молекулы III . Если предположить, что переходное состояние близко по своему строению к продукту реакции, то при образовании активированного комплекса следует ожидать сильной десольватации реагентов и повышения энтропии.

Постулированная нами кольчато-цепная таутомерия вердазилиевых катионов может явиться основанием для понимания реакционной способности как вердазилиевых солей, так и самих вердазилов.

Равновесное образование катионов Манниха объясняет влияние заместителя на устойчивость вердазилиевых солей в смесях соляная кислота-метанол¹⁶, превращение тетразолиевой соли в вердазил при действии диазометана¹¹, перегруппировку трифенилвердазилий-ацетата в 6-ацетокси-трифенилвердазил¹. Реакции дегидрирования¹⁷ и окисления¹⁸ аминов трифенилвердазилиевыми солями также, по-видимому, обусловлены активностью образующихся при этом аминокарбокатионов.

Некоторые реакции трифенилвердазильных радикалов тоже могут протекать через промежуточное образование аминокарбокатионов U , поскольку вердазилы уже при $pH=7$ частично диспропорционируют с образованием солей¹⁹. Мы нашли, что вердазилы легко образуют соли с такими слабыми SH -кислотами как нитрометан (pK_a 10,2) и малоновый эфир (pK_a 13,3). Промежуточный аминокарбокатион образуется, видимо, при окислении трифенилвердазила⁶ и термическом диспропорционировании его до 5-анилино-1,3-дифенил-1,2-триазола и лейковердазила²⁰.

Литература.

1. R. Kuhn, H. Trischmann, *Monatsh. Chem.*, **95**, 457 (1964).
2. F. Neugebauer, *Angew. Chemie*, **85**, 485 (1973).
3. E. A. Ponomareva, P. V. Tarassenko, G. F. Dvorko, *Angew. Chemie*, **87**, 453 (1975).
4. R. Kuhn, F. Neugebauer, H. Trischmann, *Monatsh. Chem.*, **97**, 1280 (1966).

5. A.W.Nineham ,Chem.Rev.,55,353(1955).
6. R.Kuhn, F.Neugebauer, H.Trischmann, Monatsh.Chem.,
98,726 (1967).
7. В.А.Голубев, Е.Г.Розанцев, М.В.Нейман, Изв.АН СССР,
сер.хим., 1965, 1927.
8. В.А.Палыи, Основы количественной теории органических
соединений, химия, Л., 1967 г., 253.
9. O.Ehner, Chem.Listy,67,135(1973).
10. L.J.Stangeland, J.Songstad, Acta Chem.Scand.,24,356(1970).
11. R.Kuhn, F.Neugebauer, H.Trischmann, Monatsh.Chem.,
97,847 (1966).
12. Э.Матъе, Р.Панико, Курс теоретических основ органической
химии, Мир, М., 1975 г., 203.
13. Г.Беккер, Введение в электронную теорию органических реак-
ций, Мир, М., 1963г, 251.
14. М.Трамонтини, Synthesis, 1973, 703.
15. Органические реакции, Мир, М., 1965, 327.
16. С.Schiele, К.Halfor, G.Arnold, Z.Naturforsch.,226,
105 (1967).
17. О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, О.М.Гришин, ДАН УРСР, 1969,
812.
18. А.Г.Сидякин, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, этот журнал,
10, 911 (1973).
19. R.Kuhn, G.Fischer-Schwarz, Monatsh. Chem., 97,
517(1966).
20. F.Neugebauer, W.Otting ,O.Smith, H.Trischmann, Chem.Ber.,
105,549(1972).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ С ДИАРИЛМЕТИЛОЛЬНОЙ ГРУППОЙ

XXI. КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ I, I-ДИАРИЛ-2-АМИНОЭТАНОЛОВ

В. С. Шкляев, Е. Ю. Посягина, Е. В. Дормидонтова, Г. С. Посягжн
Пермский фармацевтический институт

Поступило 12 января 1976 г.

Определены pK_a ряда I, I-диарил-2-аминоэтанолов и замещенных в кольце бензиламинов в среде абсолютного этанола и $\Delta E_{1/2}$ этих же соединений в нитробензоле. С помощью корреляционного анализа показано, что в обоих растворителях в передаче влияния заместителей в бензольных кольцах I, I-диарил-2-аминоэтанолов на основность аминогруппы внутримолекулярные водородные связи участия не принимают.

Продолжая изучение реакционной способности аминок спиртов, содержащих в молекуле диарилметилольный фрагмент [I-4], мы предприняли исследование внутримолекулярных взаимодействий в I, I-диарил-2-аминоэтанолох общей формулы: $(p-RC_6H_4)_2C(OH)CH_2NH_2$ I-УП, где R= H (I), CH_3 (II), C_2H_5 (III), $CH(CH_3)_2$ (IV), C_2H_5O (V), F (VI), Cl (VII).

В отличие от изученных ранее I, I-диарил-2-пиперидиноэтанолов [2,3] и I, I-диарил-2-бензиламиноэтанолов [4], содержащих соответственно третичную и вторичную аминогруппы, в соединениях I-УП имеется первичная аминогруппа. Известно, что замещение атомов водорода в аминогруппе приводит к изменению как нуклеофильности, так и основности аминов [5]. Можно было ожидать, что в соединениях I-УП влияние внутримолекулярных взаимодействий между OH- и NH_2 -группами, приводящих к образованию внут-

римолекулярных водородных связей (ВВС), будет проявляться иначе, чем в аминокспиртах с третичной [2,3] или вторичной [4] аминогруппами.

Экспериментальная часть

Соединения I-УП и УШ-ХШ были синтезированы как описано в [6,7]. Температура плавления и результаты анализов приведены в таблице I.

Таблица I

I, I-Диварил-2-аминостанолы ($p\text{-RC}_6\text{H}_4$)₂C(OH)CH₂NH₂

№ соедине- ния	R	Вы- ход в %	Т.пл. °С, раствори- тель	Най- дено % N	Формула	Вы- чис- лено % N
I	H	67	110-111 [6] вода		C ₁₄ H ₁₅ NO	
II	CH ₃	72	123-124 толуол	5.75 5.78	C ₁₆ H ₁₉ NO	5.80
III	C ₂ H ₅	65	112-113 водн. ме- танол 1:1	5.01 5.15	C ₁₈ H ₂₃ NO	5.20
IV	(CH ₃) ₂ CH	77	129-130 гексан	4.98 4.66	C ₂₀ H ₂₇ NO	4.70
У	C ₂ H ₅ O	60	86-87 гексан	4.52 4.60	C ₁₈ H ₂₃ NO ₃	4.64
УI	F	68	89-90 гексан	5.71 5.68	C ₁₄ H ₁₃ F ₂ NO	5.61
УП	Cl	71	139-140 водн. ме- танол 1:1	4.71 4.73	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ NO	4.96

Перед проведением измерений хлоргидраты соединений, предварительно очищенные многократной кристаллизацией (интервал т.пл. 1-2°), переводились в основания. Эфирные вытяжки оснований сушились над твердым КОН. Остаток после отгонки растворителя выдерживали в ваку-

уме (20 мм) в течение суток. Потенциометрическое титрование проводили в среде абсолютного этанола или нитробензола с использованием в качестве индикаторного стеклянного электрода, в качестве электрода сравнения - хлорсеребряного. При титровании в среде абсолютного этанола хлорсеребряный электрод заполняли насыщенным раствором хлористого калия в этом же растворителе, при титровании в нитробензоле - насыщенным раствором хлористого калия в метаноле. Титрантом в первом случае служил 0.1 н. раствор хлорной кислоты в абсолютном этаноле, во втором - 0.1 н. раствор хлорной кислоты в диоксане. В качестве опорной точки использовалось значение pK_a третиламина, равное 8.33 [17].

Проверку абсолютирования спирта проводили по Фишеру [9].

Прибором для потенциометрических измерений служил милливольтметр-pH-метр pH-340. Настройка его проводилась согласно [8].

ИК-спектры измерены для 0.01 мол. растворов соединений I-УП в CCl_4 в области $3650-3000 \text{ см}^{-1}$ на спектрометре ИР-20 с призмой из LiF , толщина слоя 20 мм.

Обсуждение результатов

В ИК-спектрах разбавленных растворов соединений I-УП в области $3650-3000 \text{ см}^{-1}$ имеется несколько полос поглощения. Полоса около 3600 см^{-1} относится к валентным колебаниям свободной третичной OH-группы, тогда как колебания OH-вовлеченного в ВВС типа $OH...N$ проявляются при 3455 см^{-1} . Такое отнесение этой полосы согласуется с литературными данными для некоторых 2-амино-I-R-I, 2-дифенилэтанолов [10], аналогичных соединений I-УП. Симметричные и антисимметричные колебания первичной аминогруппы проявляются при $3345-3341 \text{ см}^{-1}$ и $3420-3417 \text{ см}^{-1}$. Их волновые числа (ν_{NH}) связаны между собой известными корреляционными зависимостями [11].

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о наличии в соединениях I-УП ВВС. Однако прочность ВВС в них

значительно меньше, чем в аналогичных 2-пиперидино- в 2-бензиламиноэтанолах, что видно во сравнении значений сдвигов частоты валентных колебаний гидроксила, вовлеченного в ВВС (ν_{OH}) этих трех серий аминов (соответственно 155 см^{-1} , $245\text{--}317 \text{ см}^{-1}$ [3], $250\text{--}285 \text{ см}^{-1}$ [4]). Четко проследить влияние заместителей R на величину $\Delta\nu_{\text{OH}}$ в серии соединений I-VII не удалось, так как полосы $\nu_{\text{OH(ВВС)}}$ и антисимметричных колебаний NH_2 -группы расположены близко, и это мешает точному определению положения максимума полосы поглощения $\nu_{\text{OH(ВВС)}}$.

Из работ [2,12] следует, что ВВС в аминспиртах могут влиять на основность аминогруппы. Так, в I,I-диарил-2-пиперидиноэтанолах передача влияния заместителя в ароматических радикалах в диарилметилольной группе на основность аминогруппы осуществляется главным образом через ВВС [2].

Представляло интерес выяснить насколько возможна такая передача в соединениях I-VII. С этой целью потенциометрическим методом в среде абсолютного этанола были определены их константы ионизации. Значения pK_a приведены в таблице 2.

Таблица 2
Значения pK_a для I,I-диарил-2-аминоэтанолов

№	R	pK_a
I	H	8.17
II	CH_3	8.23
III	C_2H_5	8.24
IV	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	8.285
V	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	8.320
VI	F	7.855
VII	Cl	7.755

Признаком участия ВВС в передаче влияния заместителей на аминогруппу в соединениях I-VII может быть увеличенное против обычного для серии аминов значение реакционной константы ρ^* [13]. Однако, вследствие отсутствия

постоянства в интенсивности передачи этого влияния через ароматическое кольцо [14] результаты, полученные таким путем, не могут считаться корректными.

Вопрос о роли ВВС в передаче влияния R на аминогруппу может быть решен путем сопоставления реакционных констант ρ° серии соединений I-VII и замещенных бензиламинов (VIII-XIII), в которых ВВС исключена (таблица 3).

Таблица 3

Значения pK_a для замещенных бензиламинов

п-RC ₆ H ₄ CH ₂ NH ₂		
№	R	pK_a
VIII	H	8.72
IX	CH ₃	8.85
X	CH ₃ O	8.95
XI	Cl	8.22
XII	Br	8.22
XIII	(CH ₃) ₂ N	9.27

Параметры корреляции для этих реакционных серий приведены в таблице 4.

Таблица 4

Параметры корреляции $pK_a - 6^\circ$

№ соед., входящих в серию	ρ°	pK_a вч.	r	S	$S\rho$
I-VII	-0.610	8.10	0.974	0.049	0.128
VIII-XIII	-1.513	8.65	0.992	0.048	0.080

Как видно из таблицы, трансмиссионный коэффициент для CH₂-группы $Z_{CH_2}^* = \frac{0.610}{1.513} = 0.40$. Эта величина близка к нормальному значению $Z_{CH_2}^* = -0.388$ [14], что свидетельствует о том, что в спиртовом растворе в соединениях I-VII ВВС не участвует в передаче влияния заместителя R на основность аминогруппы. Вероятно, здесь, так же как и в случае I, I-диарил-2-бензиламиноэтанолов [4], благодаря сольватирующему действию растворителя, относительно слабые ВВС в соединениях I-VII разрываются, заменяясь

водородными связями с молекулами этанола.

Интересно было выяснить, скажется ли влияние ВВС на основность аминогруппы в среде, которая обладает меньшей сольватирующей способностью, чем этанол. С этой целью было проведено потенциметрическое титрование соединений I-XIII в нитробензоле. В связи с невозможностью использовать в этих условиях шкалу pH, были определены потенциалы полуионизации $E_{1/2}$ (таблица 5). Для лучшей воспроизводимости результатов были вычислены разности потенциалов полуионизации дифенилгуанидина ($E_{1/2}^O$ - стандартное соединение) и соединений I-XIII $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^O - E_{1/2}$ (таблица 5).

Таблица 5
Значение потенциалов полуионизации
I, I-диарил-2-аминоэтанола и замещенных бен-
зиламинов

№ соед.	$E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$
I	-175	-155
II	-180	-150
III	-182	-148
IV	-190	-140
V	-202	-128
VI	-150	-180
VII	-137	-193
VIII	-140	-120
IX	-150	-110
X	-160	-100
XI	-88	-172
XII	-100	-160
XIII	-185	-75

Анализ данных таблицы 5 с помощью уравнения Тафта, как было сделано выше для этих же серий соединений в этаноле, не позволяет сделать каких-либо определенных выводов относительно участия ВВС в передаче влияния за-

местителей В на основность аминогруппы, так как зависимость $pK_a = f(6^\circ)$ для серии соединений I-VII имеет низкий коэффициент корреляции (0,935). Значительно лучше выполняется корреляция между pK_a и $\Delta E_{1/2}$. Эти величины определены в разных растворителях - в этаноле и нитробензоле соответственно. Как известно, линейная зависимость между pK_a , определенными в воде и $\Delta E_{1/2}$, найденными при титровании в неводных растворах используется для характеристики дифференцирующего действия неводных растворителей [9].

В работе [15] показано, что амины, содержащие в молекуле группы, способные образовывать ВВС (например этаноламин, морфолин) в среде нитрометана имеют повышенную основность, что, вероятно, связано со стабилизацией их катионов ВВС типа $\overset{+}{N}-H...O^-$. Можно было ожидать, что и в соединениях I-VII, вследствие возможности образования таких ВВС, угловой коэффициент зависимости $\Delta E_{1/2} = f(pK_a)$ будет иной, чем для серии соединений VIII-XIII.

В таблице 6 приведены параметры корреляции $pK_a - \Delta E_{1/2}$ для серий соединений I-VII и VIII-XIII.

Таблица 6.

Параметры корреляции $\Delta E_{1/2} = a + b pK_a$

№ соед.	a	b	r	S	S _b
I-VII	- 971	100.3	0.981	4.07	7.49
VIII-XIII	-886	87.7	0.994	3.66	3.93

В уравнениях регрессии для этих серий (1) и (2), параметры "b" хотя и различаются $\Delta E_{1/2} = (100.3 \pm 22.8)pK_a - 971$ (1)
 $\Delta E_{1/2} = (87.7 \pm 13.4)pK_a - 886$ (2),
 однако коридоры доверительных значений "b" взаимно перекрываются. Это не дает права относить такое различие в значениях параметров "b" за счет ВВС и ставит под сомнение существование их в соединениях I-VII, растворенных в нитробензоле. Возможно, что причиной, затруд-

нящей образование ВВС является пространственные препятствия со стороны ароматических радикалов при карбинольном атоме углерода. По литературным данным стерическая постоянная фрагмента $(C_6H_5)_2C-CH_2-CH_3$, который имеется и в молекулах соединений I-VII составляет 4.37 [16].

Литература

1. В.С.Шкляев, З.Г.Калугина, Изв. ВУЗ СССР, сер. "Химия и хим. техн.", 12, 157 (1969).
2. В.С.Шкляев, З.Г.Калугина, Реакц. способн. орган. соед., 7, 365 (1970).
3. В.С.Шкляев, З.Г.Калугина, "Научные труды Пермского фарминститута", вып. 3, 3 (1969), Пермь.
4. В.С.Шкляев, Б.Б.Александров, Изв. ВУЗ СССР, сер. "Химия и хим. техн.", деп. № 1862 (1975).
5. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, Докл. АН СССР, 208, 343 (1972); H.K. Hall, jr, J. Am. Chem. Soc. 72, 5441 (1957).
6. K.Thomas, F.Betzische, Z.physiol.Chem., 140, 244 (1924).
7. V.Braun, Ber., 44, 2867 (1911).
8. А.Альберт, Е.Сергент "Константы ионизации кислот и оснований" изд. "Химия", 1964, стр. 21.
9. А.П.Крешков, Л.Н.Быкова, Н.А.Казарях "Кислотно-основное титрование в неводных средах", изд. "Химия", 1967, стр. 77.
10. G.Drefahl, G.Hublein, Ber., 94, 922 (1961).
11. К.Наканиси "Инфракрасные спектры и строение органических соединений" изд. "Мир", 1965, стр. 49.
12. М.Г.Зайцева, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, ЖОХ, 35, 2066 (1965).
13. С.В.Богатков, С.В.Ивченко, Г.П.Черныш, Б.Н.Унковский, Е.М.Черкасова, ЖОХ, 38, 1966 (1968); С.В.Богатков, В.Н.Ромашов, Н.И.Холдяков, Е.М.Черкасова, ЖОХ, 39, 266 (1969).
14. В.А.Пальм "Основы количественной теории органических реакций", изд. "Химия", 1967.
15. Б.А.Королев, М.А.Мальцева, А.И.Тарасов, В.А.Васнев,

XOX, 44, 864 (1974).

16. K.Bowden, N.B.Chapman, J.Shorter, J.Chem. Soc., 1964,
3370.

17. C.Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 65 (1966).

УДК 547.582.2 + 547.586.2 : 541.572.6

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ АМИНОАМИДОВ ДИФЕНИЛЛУКСУСНОЙ
И АМИНОЭФИРОВ ПАРА-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ.

В.С.Шкляев, В.И.Панцуркин

Пермский фармацевтический институт

Поступило 22 января 1976 г.

Изучена основность аминоамидов и аминоэфиров дифениллуксусной кислоты и аминоэфиров пара-замещенных бензойных кислот. Показано, что в аминоамидах заместители при амидном азоте, а также длина алкильной цепи оказывают существенное влияние на основность аминогруппы. В исследованных аминоэфирах основность аминогруппы зависит от строения кислотной части молекулы. Повышенная чувствительность последних к индукционному влиянию объяснена проявлением мостикового эффекта.

Продолжая изучение влияния структуры аминоамидов карбоновых кислот на их реакционную способность^{1,2}, мы попытались выяснить, как влияют изменения в строении амидной части молекулы на константы ионизации *N*-(ω -диэтиламиноалкил)амидов дифениллуксусной кислоты в абсолютном этаноле. Кроме того представляло интерес вовлечь в круг исследований также аминоэфиры.

В качестве объектов исследования были взяты соединения, представленные в таблицах I и 2.

Экспериментальная часть.

Синтезы соединений I-XV были выполнены известными способами^{3,4}. Очистка производилась путем многократной перекристаллизации их хлоргидратов до чистоты, соответ-

Таблица 1.

Константы ионизации соединений

№ соед.	$(C_6H_5)_2CHCOX(CH_2)_nN(C_2H_5)_2$		I-УШ pK_a
	X	n	
I	=NH	2	7.25±0.02
II	=NCH ₃	2	6.84±0.01
III	=NH	3	8.02±0.02
IV	=NCH ₃	3	7.84±0.02
V	=NC ₆ H ₅	2	6.94±0.02
VI	=NC ₆ H ₅	3	7.92±0.02
VII	=O	2	6.50±0.03
VIII	=S	2	6.55±0.03

Таблица 2

Константы ионизации аминоэфиров

№ соед.	$R-C_6H_4COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$		IX-XV pK_a
	P		
IX	H		6.67±0.03
X	CH ₃		6.77±0.02
XI	CH ₃ O		6.80±0.01
XII	NH ₂		6.95±0.03
XIII	Cl		6.63±0.01
XIV	Br		6.60±0.02
XV	NO ₂		6.44±0.01

ствующей интервалу т.пл. в пределах 1°C . Титрованию подвергали основания, которые получали из солей обработкой раствором Na_2CO_3 и извлечением выделившегося основания эфиром. После сушки раствора эфир отгоняли и остаток, представляющий собой основание, помещали на сутки в вакуум-эксикатор и выдерживали при остаточном давлении 20 мм.

Константы ионизации определяли потенциометрическим титрованием 0.1н. HClO_4 как описано ранее⁵. Для сопоставления полученных результатов в качестве опорной точки принимали значение pK_a для триэтиламина равное 8.33⁶. Значения pK_a для соединений I-XV приведены в таблицах I и 2.

Обсуждение результатов.

Изменения в структуре соединений I-VI касались звена X и числа атомов углерода "n" в алкильной цепи при амидном азоте. Наибольшее значение pK_a у соединения I, хотя по данным ИК-спектроскопии в его молекуле имеется внутримолекулярная водородная связь (ВВС) типа $>\text{N}-\text{H}\dots:\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁷. Замещение водорода на группы CH_3 (соединение II) и C_6H_5 (соединение У) исключает возможность образования ВВС. Однако это приводит не к повышению, а наоборот, к понижению величины pK_a на 0.41 и 0.31 единицы соответственно. Аналогичное явление было отмечено ранее у аминокамидов бензойной кислоты¹.

Как и в аминокспиртах⁸, удлинение цепочки между атомами азота приводит к увеличению значения pK_a . Так, при переходе от соединения I к III значение pK_a возрастает на 0.77 единицы. Еще больше увеличивается pK_a при переходе от соединения II к IV (на 1.0 ед.) и от У к VI (на 0.98 ед.). Причинами такого возрастания pK_a могут быть во-первых - уменьшение индуктивного влияния группы $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCO}-$ при удлинении углеродной цепи и во-вторых - увеличение степеней свободы цепи при амидном азоте. Последний фактор, надо полагать, уменьшает вероятность сближения аминокгруппы с группой $-\text{CO}-\text{NH}-$, спо-

собной образовывать с ней ВВС. Интересно, что в соединениях I и III, где взаимодействие между амидной и аминогруппами осуществляется за счет ВВС типа $N-H \cdots N(C_2H_5)_2$, основность при переходе от $n=2$ к $n=3$ возрастает несколько меньше, чем у дизамещенных амидов (соединения II, IV и V, VI), хотя как полярный, так и пространственный факторы у всех этих соединений действуют в одном направлении. Возможно это объясняется образованием более сильной ВВС при переходе от соединения I к III. Из литературы известно, что ВВС, образующие 6-членный цикл, являются более прочными по сравнению с ВВС, приводящими к замыканию 5-членного кольца⁹. Удлинение цепи до $n=3$ создает условия для образования более прочной ВВС и это может частично уменьшить действие других эффектов, способствующих увеличению основности аминогруппы.

Представляло также интерес выяснить характер влияния на основность аминогруппы замены атома азота в аминоконидах на кислород, т.е. перехода от аминоконидов к аминоконифирам.

С этой целью были определены показатели ионизации pK_a серии аминоконифиров пара-замещенных бензойных кислот, представленных в таблице 2 (соединения IX-XV).

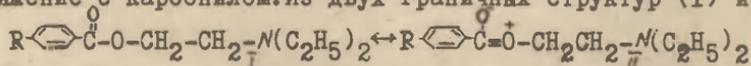
Сравнение величин pK_a показывает, что несмотря на значительную удаленность заместителей от реакционного центра, их изменение заметно сказывается на основности аминогруппы. Обработка полученных результатов методом наименьших квадратов с использованием σ постоянных Гаммета дала хороший коэффициент корреляции $pK_a - \sigma$ ($pK_a = -0.36\sigma + 6.70$, $r = 0.996$, $s = 0.013$). При корреляции же с индукционными константами замещенных фенилов σ^+ значение r снижается до 0.968 ($pK_a = -0.399\sigma^+ + 6.73$, $s = 0.038$).

Довольно значительная величина константы реакции ($\rho = 0.36$), очевидно, не может быть обусловлена только индуктивной передачей влияния заместителей вдоль цепи, отделяющей их от реакционного центра. Интенсивность последней может быть оценена исходя из следую-

щих соображений. Принимая за стандарт для сравнения передающей способности электронных влияний в соединениях IX-XV серию пара-замещенных диметиланилинов (для ионизации в воде $\rho = -3.55^{10}$) и трансмиссионный коэффициент на один атом $Z^* = 0.5^{11}$, находим значение ρ для случая чисто индукционной передачи электронных эффектов, равное -0.22 . Учитывая некоторое нивелирующее влияние абсолютного спирта как растворителя¹², можно ожидать еще меньшие значения ρ , вычисленные этим путем. Таким образом, видно, что даже в случае заведомо завышенного значения ρ , характеризующего интенсивность индукционной передачи влияния заместителей в соединениях IX-XV, его отличие от величины, найденной экспериментально, значительно превосходит возможную ошибку опыта.

Объяснить повышенную проводимость индуктивного эффекта сложноэфирной группировкой $-CO-O-CH_2-CH_2-$ можно исходя из представлений о мостиковом эффекте¹³.

В этом мостике звеном, которое может передавать не только индуктивное влияние, но и полярное сопряжение является группа $-CO-O-$, в которой неподеленная пара электронов атома кислорода способна вступать в сопряжение с карбонилем. Из двух граничных структур (I) и



(II) в последней возможно также сопряжение заместителя с атомом кислорода, несущим положительный заряд.

В результате через фрагмент $-CH_2-CH_2-$ индуктивно будет передаваться суммарный электронный эффект всей группировки $RC_6H_4-CO-O-$, в котором значительную долю составляет и вклад полярного сопряжения.

Очевидно этим объясняется более высокий коэффициент корреляции ρ_{K_a} с σ постоянными Гаммета, чем с σ^+ (0.996 и 0.968 соответственно)¹⁴.

Сопоставление величин ρ_{K_a} для серии соединений IX-XV и соответствующих *N*-метил-*N*-(β -диэтиламиноэтил) амидов пара-замещенных бензойных кислот I показывает, что основность последних несколько выше (от 0 до 0.10 ед. ρ_{K_a}). Различия в основности по мере увеличе-

и серы (соед.УШ) сопровождается дальнейшим понижением основности аминокруппы.

Полученные данные показывают сложность зависимости между структурой и основностью в исследованных соединениях.

Авторы признательны проф. В. А. Пальму за полезные советы, данные им при редактировании статьи.

Литература

1. В. С. Шкляев, В. И. Панцуркин, Реакц. способн. орган. соед. II, 573 (1975).
2. В. С. Шкляев, Ю. С. Чекрышкин, А. З. Коблова, В. И. Панцуркин, ЖОХ, 6, 1055 (1970).
3. С. Г. Кузнецов, ЖОХ, 31, 3353 (1961).
4. H. Vanderhaeghe, J. Pharmacy and Pharmacol., 6, 55 (1954).
5. В. С. Шкляев, К. Д. Потемкин, Изв. вузов, сер. Химия и хим. технол., 18. 4II (1975).
6. O. Exner, Coll. Cz. chem. Commun., 31, 65 (1966).
7. В. С. Шкляев, В. И. Панцуркин, Ж. прик. спектр., 9, 255 (1968).
8. М. Г. Зайцева, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 35, 2066 (1965).
9. A. Roos, G. A. Bakker, Rec. trav. chim., 81, 219 (1962).
10. Справочник химика, т. III, изд. "Химия", 1964, 972.
11. И. А. Коппель, М. М. Карелсон, В. А. Пальм, Реакц. способн. орг. соед., 10, 497 (1973); С. В. Богатков, Е. Я. Борисова, Г. Р. Калинина, Т. Д. Соколова, Реакц. способн. орг. соед., 5, 793 (1968).
12. С. В. Богатков, В. Н. Ромашов, Н. И. Холдяков, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 39, 266 (1969).
13. Л. А. Перельман, А. Ф. Попов, Л. М. Литвиненко, Л. И. Ворошилова, Реакц. способн. орг. соед., 8, 1063 (1971).
14. Л. М. Литвиненко, И. Г. Сыроватка, С. С. Скорописова, С. В. Островская, Укр. хим. ж., 25, 190 (1959).
15. Л. А. Перельман, А. Ф. Попов, Л. М. Литвиненко, Л. И. Ворошилова, Реакц. способн. орг. соед., 9, 953 (1972).

ния электроноакцепторных свойств заместителей уменьшаются и для соединений с группой NO_2 практически отсутствуют.

Если провести аналогичное сравнение между соединениями II ($\text{pK}_a=6.84$) и УП ($\text{pK}_a=6.50$), которые являются производными дифенилуксусной кислоты, то здесь разность в значениях pK_a достигает 0.34 единицы. Это означает, что влияние кислотного фрагмента в соединении II, имеющим в мостике группу $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, проявляется слабее, чем в соединении УП, где кислотный остаток связан с диэтиламиноэтильной группой через атом кислорода.

Вероятно, наблюдаемые здесь эффекты подобны отмеченным при изучении кинетики взаимодействия замещенных анилидов и ариловых эфиров бромуксусной кислоты с пипридином и анилином¹⁵. Авторы цитируемой работы видят причину меньшей проводимости атома азота в более значительной энергии сопряжения неподеленной электронной пары атома азота с карбонильной группой.

Аминоэфиры УП и IX различаются в значениях pK_a на 0.17 ед. Если в IX карбонильная группа сопряжена с бензольным ядром, то в УП ароматические кольца отделены от карбонила атомом углерода. Неясно, является ли это различие следствием более сильного индукционного воздействия диарилметилольной группы или здесь имеются какие-то другие причины.

Интересно было сопоставить ряд таких соединений, в которых изменялось бы звено X, связывающее дифенилацетильный остаток и диэтиламиноэтильную группу. Выше было уже отмечено, что замещение водорода при амидном азоте на группу CH_3 в соединении I и соответствующем производном бензойной кислоты¹ приводит к понижению значения pK_a на 0.41 ед. Это даёт основание полагать, что передача влияния заместителя через мостик $-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-$ осуществляется сильнее, чем через $-\text{CO}-\text{NH}-$, несмотря на то, что в последнем случае дополнительным путем передачи влияния может быть ВВС.

Замена амидного азота на атомы кислорода (соед. УП)

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДАНТОИНА.

XVI*. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА МОНОАНИОНОВ 5-(4-R-БЕНЗИЛИДЕН)-ГИДАНТОИНОВ.

Б.А.Ивин, Г.В.Рутковский, Т.Н.Русавская, Е.Г.Сочилин

Научно-исследовательский институт онкологии им.проф.

Н.Н.Петрова МЗ СССР, г.Ленинград.

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Поступило 2 февраля 1976 г.

Исследовано влияние температуры на скорость щелочного гидролиза моноанионов 5-(4-R-бензилиден)-гидантоинов. В исследуемой реакционной серии выполняется изокинетическое соотношение с изокинетической температурой $\beta = 320 \pm 10^\circ\text{K}$, величина которой определена экспериментально. При переходе изокинетической температуры происходит обращение знака реакционной константы ρ (вариация ρ от +0.55 до -0.30 при изменении температуры от 95 до 20°C). Это является следствием изменения знака $\delta\Delta G^\ddagger$ вызванным изменением вклада $\delta T\Delta S^\ddagger$ в свободную энергию активации реакции (при постоянной величине $\delta\Delta H^\ddagger$), за счет изменения взаимодействия реагирующих частиц и активированных комплексов с растворителем при изменении температуры.

Ранее нами было показано [1], что реакция гидролиза 5-(4-R-бензилиден)-гидантоинов в водных растворах щелочей бимолекулярна. В зависимости от концентрации щелочи в растворе реакционноспособными формами субстрата являются неионизованные молекулы или соответствующие моноанионы, образующиеся

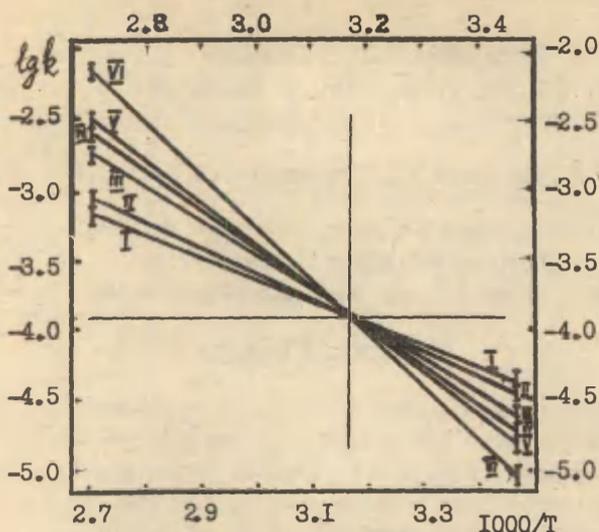


Рис. 1. Зависимость скорости щелочного гидролиза моноанионов 5-(4-R-бензильден)-гидантоинов (I-VI) от температуры (0,1M KOH, 20-95°C). Прямые соответствуют №№ соединений. Уравнения прямых $lgk = lgA - 1000B/T$ см. табл. 2.

Таблица 1.

Константы скорости щелочного гидролиза моноанионов 5-(4-R-бензильден)-гидантоинов (I-VI) при разных температурах (20-95°C, 0,1M KOH).

№ Со- еди- нения R	T, °K	368	353	343	328	293
		k · 10 ⁵ , л · моль ⁻¹ · сек ⁻¹				
I	NEt ₂	46.90	31.50	17.80	11.45	2.81
II	NMe ₂	62.60	33.80	21.35	13.08	2.57
III	OMe	116.50	55.30	32.40	14.65	1.72
IV	H	159.00	73.40	43.40	17.30	1.42
V	Br	182.00	75.50	41.50	18.25	1.25
VI	NO ₂	407.00	117.50	60.00	60.00	0.80

[2] путем отрыва протона от атома N^3 гидантоинового кольца. Ионизация приводит к снижению реакционной способности гидантоина по крайней мере в 1000 раз. Дианионы 5-(4-R-бензилиден)-гидантоинов либо вовсе не подвергаются гидролизу, либо реагируют очень медленно (по меньшей мере в 1000 раз медленнее моноанионов). Независимо от того, в какой форме реагирует субстрат, стадией лимитирующей скорость реакции является присоединение гидроксил-иона к карбонильной группе $\text{C}^4=\text{O}$, подобно тому как это наблюдалось и в случае о-замещенных 5-карбоксиметилденгидантоинов [3, 4] и гидантоин-5-уксусных кислот [5]. Продуктами реакций являются замещенные фенилпировиноградные кислоты, которые при действии щелочей могут распадаться далее с образованием либо замещенных толуолов и щавелевой кислоты, либо бензальдегидов и CO_2 .

В данной работе сообщаются результаты исследования влияния температуры на скорость щелочного гидролиза моноанионов п-замещенных 5-(4-R-бензилиден)-гидантоинов (I-VI). Судя по величинам констант ионизации соединений (I-VI) и предельным значениям концентрации растворов щелочей, в которых выполняются прямолинейные зависимости констант скорости псевдопервого порядка от концентрации щелочи или от ее активности и логарифмов констант скорости от логарифмов концентрации или активности щелочи, все исследуемые соединения в растворе в 0.1M КОН существуют только в виде моноанионов. Поэтому для исследования влияния температуры и была выбрана именно эта концентрация щелочи. Температура варьировалась от 20-до 95°C. Константы скорости измерялись спектрофотометрическим способом [3, 4, 6]. Полученные значения бимолекулярных констант скорости приведены в табл. I.

Во всем изученном интервале температур изменение скорости гидролиза моноанионов 5-(4-R-бензилиден)-гидантоинов подчиняется уравнениям Аррениуса и Эйринга (рис. I, табл. 2 уравнения Ia-e). Вычисленные по известным соотношениям активационные параметры гидролиза исследуемых соединений приведены в табл. 3. Оказалось, что изучаемая реакционная серия подчиняется изокинетическому закону. Об этом свидетельствуют все тесты, используемые обычно для идентификации изокинетического соотношения.

Таблица 2

Уравнения зависимости скорости щелочного гидролиза моноанионов 5-(4-R-бензилиден)-гидантоинов (I-VI) от температуры (0,1M KOH, 20-95°C).

№ уравнения	№ соединения	R	$\lg A$	B	г	в	п
Ia	I	NET ₂	1.448-0.152	1.763-0.051	0.9965	0.045	5
Iб	II	NMe ₂	2.156-0.064	1.978-0.022	0.9995	0.019	5
Iв	III	OMe	4.151-0.061	2.615-0.020	0.9997	0.018	5
Iг	IV	H	5.225-0.034	2.950-0.034	0.9995	0.015	5
Iд	V	Vz	5.600-0.158	3.071-0.099	0.9990	0.033	5
Iе	VI	NO ₂	8.324-0.307	3.946-0.101	0.9972	0.091	5

Таблица 3

Активационные параметры реакции щелочного гидролиза моноанионов 5-(4-R-бензилиден)-гидантоинов (0,1MKOH)

№ соединения	R	$\lg A$	E_a ккал/моль	ΔH^\ddagger ккал/моль	ΔS^\ddagger кал/моль·град	ΔG^\ddagger ккал/моль
I	NET ₂	1.448	8.1	7.4	-54.2	26.2
II	NMe ₂	2.156	9.0	8.4	-51.0	26.1
III	OMe	4.151	12.0	11.3	-41.8	25.8
IV	H	5.225	13.5	12.8	-36.9	25.6
V	Vz	5.600	14.0	13.4	-31.4	25.5
VI	NO ₂	8.324	18.0	17.4	-22.7	25.3

Примечание: Погрешность определения E_a и ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger не превышает 0.3 ккал/моль, 1 ккал/моль·град, 0.5 ккал/моль, соответственно; параметры рассчитаны для 75°C.

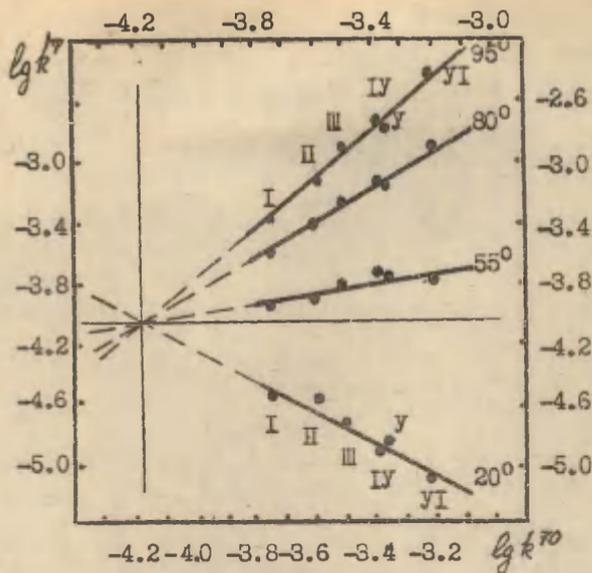


Рис.2. Логарифмическая зависимость бимолекулярных констант скорости щелочного гидролиза моноанионов 5-(4-R-бензильден)-гидантоинов (I-VI) при разных температурах от констант скорости гидролиза при 70°C.

Действительно, все прямые $lg k^T = a lg k^{70} + b$, описываемые уравнениями (1a-e), пересекаются в одной точке. Парные корреляции логарифмов констант скоростей при разных температурах прямолинейны (рис.2; уравнения 2a-г, табл.4). Линейны и зависимости логарифмов констант скоростей при нескольких температурах от энтальпии активации (рис.3; уравнения 3a-д, табл.4), энтальпии активации от энтропии активации или логарифма предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса от энергии активации (уравнения 5a, б, табл.4). При этом для всех экспериментально изученных температур выполняется уравнение Гаммета (рис.4; уравнения 4a-д, табл.4), а величина константы ρ линейно зависит от обратной температуры (рис.5; уравнение 6, табл.4).

Таблица 4

Уравнения $Y = aX + b$ (2-9) взаимосвязи скорости кинетических и активационных параметров реакции щелочного гидролиза моноионов 5-(4-Р-бензилден)-гидантоинов (I-VI).

№ уравнения	X	Y	t, °C	a		b		n	z	v
				4	5	6	7			
I	2	3	4	5	6	7	8	9		
2а			95	1,790±0,054	3,278±0,185	6	0,993	0,047		
2б	$\lg k^{70}$	$\lg k^t$	80	1,409±0,035	1,630±0,120	6	0,995	0,030		
2в			55	0,43±0,035	-2,326±0,123	6	0,948	0,031		
2г			20	-1,045±0,050	-3,402±0,172	6	0,990	0,044		
3а			95	0,095±0,007	-4,022±0,083	6	0,998	0,026		
3б			80	0,075±0,006	-4,111±0,071	6	0,997	0,022		
3в	E_a	$\lg k^t$	70	0,052±0,009	-4,067±0,099	6	0,990	0,034		
3г			55	0,022±0,009	-4,978±0,114	6	0,932	0,036		
3д			20	-0,056±0,003	-4,133±0,041	6	0,996	0,013		
4б			95	0,557±0,094	-2,873±0,059	6	0,990	0,059		
4в			80	0,331±0,042	-3,178±0,026	6	0,994	0,026		
4в	β_{II}	$\lg k^t$	70	0,27±0,083	-3,418±0,052	6	0,990	0,051		
4г			55	0,121±0,080	-3,791±0,016	6	0,953	0,030		
4д			20	-0,309±0,016	-4,846±0,010	6	0,999	0,010		

I	2	3	4	5	6	7	8	9
5a	ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger	20-95	318.0 \pm 9.5	24650 \pm 148	6	0.999	24
5б	$\lg A$	E_a	20-95	14.53 \pm 0.01	5.928 \pm 0.038	6	0.999	0.024
6a	1000/T	ρ	20-95	-1.197 \pm 0.112	3.767 \pm 0.335	5	0.996	0.036
7	ΔH^\ddagger	σ_{II}	20-95	5.439 \pm 0.235	12.74 \pm 0.149	6	0.996	0.883
8	$-T \Delta S^\ddagger$	σ_{II}	20-95	-5.960 \pm 0.251	12.94 \pm 0.158	6	0.996	0.409
9	$\lg k_0$	ρ	20-95	0.409 \pm 0.049	1.668 \pm 0.178	6	0.997	0.027

Вычисленные разными методами величины изокинетической температуры хорошо совпадают между собой и составляют $318 \pm 8^\circ K$. Статистическая достоверность выполнения изокинетического закона в исследуемой реакционной серии несомненна (см. табл. 1-4). Известно, в частности, что критерием точности определения изокинетической температуры может служить отличие величины наклона прямой в координатах $\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1}$ при $T_2 > T_1$) от единицы [7]. В применении к обсуждаемому случаю это означает, что результат достоверен тогда, когда $(\alpha - 1)/\varepsilon_\alpha > 1$ не менее чем в 2-3 раза. Из табл. 4, (уравнения 2а-г) видно, что в обсуждаемом случае соотношение $(\alpha - 1)/\varepsilon_\alpha$ варьируется между 2 и 3 при $\Delta T > \geq 15^\circ$.

Изокинетическая температура в исследуемой реакционной серии обнаруживается экспериментально - константы скорости щелочного гидролиза незамещенного 5-бензилиденгидантоина (IV) его п-нитро- (VI) и п-диэтиламино- (I) производных одинако-

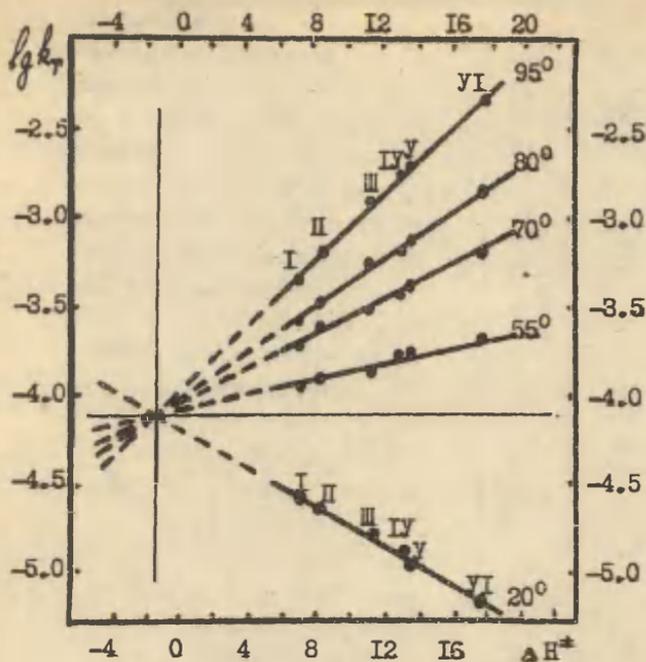


Рис.3. Зависимость логарифмов констант скоростей щелочного гидролиза 5-(4-R-бензилиден)-гидантоинов (I-VI) при разных температурах от энтальпии активации (20-95°C, 0,1M KOH) (уравнения прямых За-д в табл.4).

вы при 45° (в пределах ошибки опыта) и составляют $8.80 \cdot 10^{-5}$, $8.57 \cdot 10^{-5}$ и $8.66 \cdot 10^{-5}$ л.моль⁻¹.сек⁻¹, соответственно.

Таким образом, можно считать, что во всем исследованном интервале температур механизм реакции всех членов изучаемой серии одинаков. Поскольку во все корреляции включаются родоначальное соединение (IV) и его гидрированный аналог (V) (данные для этого соединения, естественно не использовались при обработке кинетических сведений по уравнению Гаммета), механизм гидролиза которых исследовался ранее более подробно, можно считать, что реакции гидролиза соединений (I-III, V, VI)

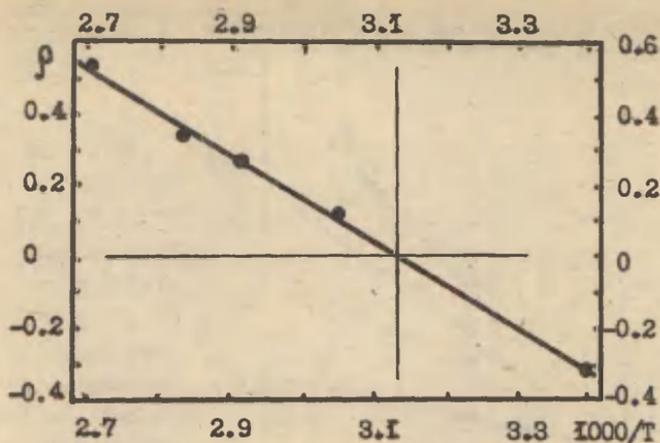


Рис.5. Изменение реакционной константы ρ при вариации температуры для щелочного гидролиза моноанионов 5-(4-R-бензилиден)-гидантоинов (I-VI).

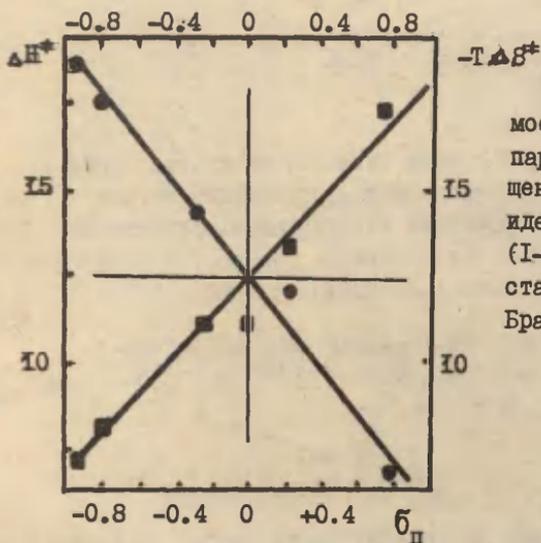


Рис.6. Зависимость активационных параметров реакций ценных 5-(4-R-бензилиден)-гидантоинов (I-VI) от σ_p -констант Мак Даниеля - Брауна.

Очевидно, что, как и при перегруппировке 5-карбоксиметилденгидантоинов в водных растворах щелочей [4], существенным, если не решающим фактором изменения реакционной способности субстратов является изменение сольватации исходных и переходных состояний под действием температуры и заместителя. Действительно, наблюдаемые изменения свободной энергии активации (см. табл.3) соответствуют ускорению реакции с увеличением электрооакцепторной способности заместителей. Но, как и при гидролизе (перегруппировке) 5-карбоксиметилденгидантоинов [4], переход от электронодонорных к электрооакцепторным заместителям сопровождается закономерным увеличением и энтальпии, и энтропии активации (рис.6). Такие изменения активационных параметров становятся понятными, если учесть следующее. Увеличение электрооакцепторной способности заместителя обуславливает повышение делокализации отрицательного заряда в исходных моноанионах гидантоинов (I-VI), а, следовательно, и уменьшение их сольватации. В переходном состоянии, строение которого близко к тетраэдрическому промежуточному продукту гидроксирования кратной связи $C^4=O$, заместитель не может существенно влиять на величину заряда вблизи реакционного центра (C^4) из-за нарушения сопряжения между ними и весьма большого расстояния. В то же время, в отличие от исходных состояний - моноанионов (I-VI), переходные комплексы способны сольватироваться дополнительно путем образования водородных связей с подошедшим к $C^4=O$ гидроксильном. К тому же переходные состояния значительно более полярны, чем исходные моноанионы, вследствие существенного увеличения отрицательного заряда. Именно этими причинами и обусловлены высокие отрицательные значения энтропии активации, поскольку, можно полагать, что заместитель не вносит существенного вклада в изменение энтропии активации вследствие значительной удаленности от реакционного центра. Следовательно, образование активированного комплекса из менее сольватированного аниона п-нитробензилденгидантоиона (VI) и гидроксил-иона должно сопровождаться меньшей перестройкой сольватных оболочек реагирующих частей, а значит и меньшей энтропией активации, чем в случае

п-диэтиламинопроизводного (I), что и наблюдается в действительности.

Величины $\delta\Delta H^\ddagger$ в исследуемой реакционной серии не меняются при вариации температуры (см., например, рис. I) в достаточно широком интервале - от 20 до 95°C. Следовательно, практически все изменения ΔG^\ddagger обусловлены изменением вклада $T\Delta S^\ddagger$. При этом $T\Delta\Delta S^\ddagger > \delta\Delta H^\ddagger$ в области температур выше изокинетической, и, наоборот, $T\Delta\Delta S^\ddagger < \delta\Delta H^\ddagger$, когда температура опыта лежит ниже изокинетической. То есть, энтропийный контроль реакционной способности при температурах выше изокинетической сменяется энтальпийным при $T < \beta$.

В соответствии с известным соотношением [7] :

$$\delta\Delta G^\ddagger = (\beta - T) \cdot \delta\Delta S^\ddagger = (1 - T \cdot \beta^{-1}) \cdot \delta\Delta H^\ddagger \quad (10)$$

следует ожидать изменения знака $\delta\Delta G^\ddagger$ при переходе изокинетической температуры. Насколько нам известно, примеры обращения знака $\delta\Delta G^\ddagger$ в таких ситуациях уже опубликованы [8], но большинство из них относится к гетерогенным процессам. В то же время по данным В.В. Синева такое обращение реакционной способности не наблюдается для исследованного ими процесса, правда, при относительно узком наборе варьируемых заместителей [9]. Изучаемая нами реакционная серия, является одним из первых примеров таких процессов, для которых в гомогенных условиях удастся достоверно зафиксировать изменение знака $\delta\Delta G^\ddagger$ при переходе изокинетической температуры.

Совместное решение уравнений Гаммета и Эйринга относительно ρ , приводит к выражению (II):

$$\rho = \delta\Delta S^\ddagger / 2.3RT - \delta\Delta H^\ddagger / 2.3RT\beta \quad (II)$$

Из этого уравнения следует, что для изоэнтальпийных серий величина и знак константы ρ не зависят от температуры, поскольку $\delta\Delta H^\ddagger = 0$. В случае изоэнтропийных серий от температуры не зависит величина $\rho T = \delta\Delta H^\ddagger / 2.3RT\beta$, и не удастся обнаружить изменение знака ρ , т.к. $\rho = 0$ лишь при $T = \beta = \infty$. При симбатном или антибатном изменении ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger внутри реакционной серии должна наблюдаться изокинетическая температура при которой $\rho = 0$, а при $T > \beta$ и при $T < \beta$ констан-

та ρ будет иметь разные знаки. До сих пор широко распространено мнение о том, что знак реакционной константы соответствует определенному типу взаимодействий между реагентами, то есть определенному механизму реакции, и изменение знака константы ρ (или любого другого параметра чувствительности) трактуется лишь как результат изменения механизма изучаемого процесса [10], например, как смена лимитирующей стадии. Однако, уравнение (II) заставляет считать, что это мнение ошибочно, а изменение знака реакционной константы в уравнении Гаммета, или ему подобных, является лишь отражением соответствующего изменения знака $\delta \Delta G^\ddagger$. Это, в свою очередь, является следствием изменения соотношения энтальпийного и энтропийного вкладов в изменение свободной энергии активации каждого члена реакционной серии, а, следовательно, не может свидетельствовать об изменении механизма реакции.

Как и следовало ожидать, в соответствии с уравнением (II) и для изучаемой нами серии также наблюдается изменение знака ρ при переходе изокинетической температуры (рис. 5). При этом наиболее существенным фактором, обуславливающим изменение реакционной способности моноанионов 5-(4-R-бензилиден)-гидантоинов является, очевидно, изменение различий в сольватации исходных и переходных состояний под влиянием заместителя и температуры.

Экспериментальная часть.

Исследуемые 5-(4-R-бензилиден)-гидантоины (I-VI) синтезированы известными методами [2, 11], очищены перекристаллизацией до постоянной температуры плавления или коэффициентов экстинкции в УФ-спектрах и высушены в вакууме (1-2 мм) при 130°. Индивидуальность соединений (I-VI) подтверждена данными бумажной и тонкослойной хроматографии, соотношением интенсивностей сигналов в спектрах ПМР растворов их в диметилсульфоксиде, состав - элементным анализом.

Необходимые для проведения гидролиза растворы КОН определенной концентрации готовили разбавлением насыщенного

раствора. Концентрацию щелочи определяли потенциометрическим титрованием с помощью рН-метра ЛПМ 60М со стеклянным и хлоросеребряным электродами. Исходные растворы гидантоинов готовили растворением навески вещества в очищенном [12] этаноле. Концентрация их выбиралась таким образом, чтобы при добавлении 0.01-0.03 мл этих растворов к 3.5 - 4 мл раствора щелочи концентрация гидантоина составляла 10^{-4} - 10^{-5} М (оптическая плотность такого раствора при аналитической длине волны составляла бы 0.5 - 0.6).

Кинетика щелочного гидролиза моноанионов 5-(4-Р-бензилиден)-гидантоинов (I-VI) исследовалась спектрофотометрическим способом (метод А работы [6] или, при относительно высоких скоростях, $t/2$ 60 мин., способ работы [13] по убыви концентрации (оптической плотности) исходного моноаниона при большом (не менее чем десятикратном) избытке щелочи. Предварительно сопоставлением УФ-спектров исходных моноанионов гидантоинов (I-VI) и продуктов реакции, в частности фенилпировиноградных кислот, в растворах КОН душной концентрации выбирались аналитические длины волн, величина которых затем уточнялась изучением изменения УФ-спектров моноанионов гидантоинов с течением времени, так, чтобы изменение оптической плотности реакционного раствора при этой длине волны было бы максимальным при степени конверсии исходных веществ не менее 75% (в большинстве случаев 90% и выше). Определенные таким образом аналитические длины волны приведены в табл. 5.

Таблица 5

Аналитические длины волн ($\lambda_{\text{анал.}}$), использованные для измерения скоростей щелочного гидролиза моноанионов замещенных 5(4-Р-бензилиден)-гидантоинов (I-VI).

№ Соединения	I	II	III	IV	V	VI
$\lambda_{\text{анал}}$	380	370	320	320	320	370

Измерения и расчет констант скоростей проводили также, как описано в работах [3, 5, 6, 13]. Остаточное поглощение раствора

учитывалось по соответствующим калибровочным графикам. Изменения каждой константы скорости проводили не менее трех раз и в последующих расчетах использовали среднюю величину. Обработку результатов кинетических измерений по методу наименьших квадратов, расчет констант скоростей и другие вычисления проводили на ЭЦМ "Одра-1013" (при обработке результатов использовано t -распределение Стьюдента).

Л и т е р а т у р а .

1. Б.А.Ивин, Т.Н.Русавская, Г.В.Рутковский, Е.Г.Сочилин, *ЖОрХ*, 12, 000 (1976).
2. Б.А.Ивин, Г.В.Рутковский, В.А.Кириллова, Е.Г.Сочилин, Реакционная способность орг. соед., 6, 1055 (1969); Г.В.Рутковский, Б.А.Ивин, В.А.Кириллова, Е.Г.Сочилин, Н.А.Сморыго, *ЖОХ*, 40, 1583 (1970).
3. Б.А.Ивин, Г.В.Рутковский, Е.Г.Сочилин, *ЖОрХ*, 8, 640, 1951 (1972); 9, 179, 420, 2194 (1973); *ХГС*, 1974, 1527.
4. Б.А.Ивин, Т.Н.Русавская, Г.В.Рутковский, Е.Г.Сочилин, *ЖОрХ*, 11, 2188 (1974).
5. Т.Н.Русавская, А.И.Дьячков, Б.А.Ивин, Е.Г.Сочилин, Г.В.Рутковский, Краткие сообщения научно-технической конференции ЛТИ им.Денсовета, 1973, 29.
6. Б.А.Ивин, Г.В.Рутковский, И.Ю.Церетели, Е.Г.Сочилин, *ЖОрХ*, 8, 640, (1970).
7. В.А.Пальм Основы количественной теории органических реакций. Изд. "Химия", Л., 281 (1969).
8. С.А.Пивоваров Канд.дисс., ЛТИ им.Денсовета, Ленинград, 1975г.; O. Exner In "Progress in Physical Organic Chemistry", J. Wiley, N.-Y., vol. 10, 411 (1973); *Chem. Listy* 67, 135 (1973)
В. А.Пальм, Б.И.Истомин, Реакц. способн. орг. соед. 6, 427 (1969).

9. В. В. Синева Докт. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград 1974 г.;
Реакц. способн. орг. соед. 10(1), 31 (1973); ЖОрХ, 9,
1921 (1973).
10. O. Exner In "Advances in Linear Free Energy Relationships".
Ed. by F. B. Chapman, J. Shorter, Plenum Press, L., 49 (1972)
Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Ростовского госуниверситета 1966 г.;
Г. Беккер Введение в электронную теорию органических реакций. Изд. "Мир", М. 1965 г.; *
М. Бендер Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. Изд. "Мир", М., 1964 г.
11. A. P. Phillips, J. G. Murphy, J. Org. Chem., 16, 954 (1951).
12. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тулс. Органические растворители. ИИЛ, М., 1958 г.
13. Б. А. Ивин, А. И. Дьячков, И. М. Вишняков, Е. Г. Социлин,
ЖОрХ, 11, 1550 (1975).

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И p - π -СОПРЯЖЕНИЕ АЛКИЛТРИОЗЕНОВ

Б.А.Трофимов, В.Б.Модонов, Д.Д.Фролов, Е.П.Вялых,
Т.Н.Баженова, Н.К.Гусарова, Г.Г.Ефремова,
С.В.Амосова, В.В.Кейко

(Институт органической химии СО АН СССР, Иркутск)

Поступило 13 февраля 1976 г.

Измерены и проанализированы дипольные моменты (ДМ) десяти алкилтриозенов, $\text{CH}_2=\text{CHSOalk}$, а также некоторых других ненасыщенных и насыщенных сульфидов. Разветвление *alk* повышает ДМ, который изменяется от 1,35 D (CH_3) до 1,70 D ($\text{C}_5\text{H}_{11}-t$). Существует хорошая линейная связь между величинами ДМ и константами Δn , $E_{S(\text{CH}_2\text{alk})}^*$, σ^* алкильного заместителя ($\rho = 0,98, 0,97, 0,95$, соответственно). Результаты лучше всего интерпретируются, исходя из представлений о существовании в алкилтриозенах π -конъюгационной и π -индуцированной составляющих дипольного момента, которые в различных конформациях по-разному суммируются с σ -моментом.

Дипольные моменты алкоксиэнонов ($\text{CH}_2=\text{CHOalk}$) весьма чувствительны к изменению разветвленности алкильного радикала /1,2/, что отражает изменения в соотношении конформаций (цис/транс), в которых π - и σ -составляющие дипольного момента суммируются по-разному. Для алкилтриозенов ($\text{CH}_2=\text{CHSOalk}$) следовало ожидать похожую зависимость ДМ от строения алкина. Характер этой зависимости мог бы дать дополнительную информацию о p - π -сопряжении в винилтриогруппе.

В поисках независимых методов оценки конъюгационных и конформационных эффектов в указанных сериях мы измерили дипольные моменты десяти алкилтриозенов (табл. I), а также не-

которых других ненасыщенных и насыщенных сульфидов (табл. 2, 3) и провели сооставительный и регрессионный анализ полученных значений.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Мети-, *г*-бутил- и циклогексилтиозены синтезированы из соответствующих органических дисульфидов и ацетилену в водно-щелочной среде по методу /3/. Остальные алкилтиозены (табл. I) получены основно-каталитическим присоединением соответствующих тиолов к ацетилену. Синтез *н*-алкилтиозенов осуществлен в водной среде с избытком щелочи при 110–120°, винилирование *i*-пропил-, *t*-бутил- и *t*-амилтиолов проводилось в среде диметилсульфоксида. Дивинилсульфид получен согласно /4/. Все соединения были хроматографически чистыми, большинство из них ($olek = CH_3$, C_2H_5 , C_3H_7-i , C_4H_9-t , C_5H_{11-t} , $C_6H_{11-cyclo}$) очищалось препаративной ГЖХ.

Дипольные моменты измерялись аналогично /1, 2/.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывает таблица I, дипольный момент алкилтиозенов действительно заметно зависит от строения алкильного радикала, однако интервал изменения μ при переходе от CH_3 к C_5H_{11-t} (0,35D) значительно меньше^{*}, чем в случае алкоксигенов (0,84D).

Если не учитывать аномально низкое значение дипольного момента $(C_4H_9-t)_2S$, обусловленное, по-видимому, увеличением угла CSC вследствие отталкивания двух объемистых радикалов C_4H_9-t , то из данных таблицы 2 следует, что дипольные моменты диалкилсульфидов зависят от строения алкилов не так существенно и систематически, как это наблюдается в ряду алкилтиозенов.

^{*} Более слабая зависимость ДМ алкилтиозенов от строения алкила по сравнению с алкоксигенами вкратце отмечалась в публикации /5/.

Таблица 1. Дипольные моменты (μ) алкилтиоэтанов,
 $\text{CH}_2=\text{CHSalk}$, бензол, 25°C

Alk	μ, D	Alk	μ, D
CH_3	1,35	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-i}$	1,60
C_2H_5	1,47 ^ж	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-s}$	1,59
$\text{C}_3\text{H}_7\text{-n}$	1,44	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-t}$	1,69 ^{жжж}
$\text{C}_3\text{H}_7\text{-i}$	1,58	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-t}$	1,70
$\text{C}_4\text{H}_9\text{-n}$	1,41 ^{жж}	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo}$	1,60

* 1,38 D /6/. жж 1,40 D /6/. жжж Дано уточненное значение, отличающееся от приводимого ранее /5/.

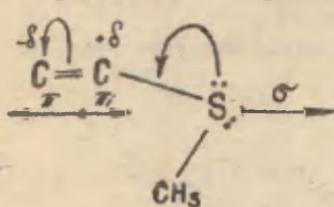
Таблица 2. Дипольные моменты диалкилсульфидов,
 бензол, 25°C

Сульфид	μ, D		Сульфид	μ, D	
	эта работа	лит./7/		эта работа	лит./7/
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	1,59	1,46	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{-n})_2\text{S}$	1,65	1,60
$\text{CH}_3\text{S}\text{C}_2\text{H}_5$	1,60 1,58 ^ж		$(\text{C}_3\text{H}_7\text{-i})_2\text{S}$		1,64 1,67
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	1,60	1,61	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})_2\text{S}$	1,70	1,56 1,57
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\text{C}_3\text{H}_7\text{-i}$	1,64		$(\text{C}_4\text{H}_9\text{-t})_2\text{S}$	1,41 1,39 ^ж	1,57

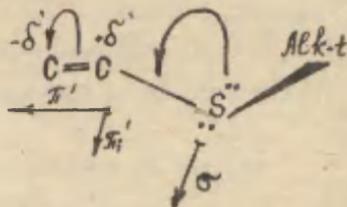
* Октан, 25°C

Наиболее близкими предельными аналогами алкилтиоэтанов являются этилалкилсульфиды, а их ДМ практически неизменны ($1,60 \pm 0,03 \text{ D}$). Согласно подходу Арони и Ле Февра /8/, величину 1,60D можно принять за δ -компоненту дипольного момен-

та алкилтиозенов. Видно, что ДМ последних статистически значительно отклоняются от значения 1,60 Д как в меньшую, так и в большую сторону. Направление и характер изменений дипольных моментов этилтиозенов полностью соответствует отмеченным в ряду алкоксиэнонов /1,2/ и могут быть объяснены аналогично, т.е. прогрессирующим отклонением связи $S-Alk$ от плоскости $C_2=C_3-S$ и постепенным переходом от преобладающей плоской цис-конформации в случае метилтиозена /9/ к гом-конформации* (алкилтиозены). В первом приближении изменения взаимной ориентации π - и σ -векторов дипольного момента алкилтиозенов при переходе от плоской цис- к гом-конформации можно представить схемами:



цис-конформация

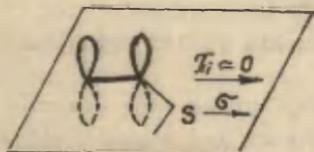


гом-конформация

В цис-конформации π -конъюгационная компонента вычитается из σ -компоненты, в гом-конформации (если в ней сохраняется какое-то сопряжение) эти компоненты складываются. Однако такая логика встречает некоторые затруднения при объяснении значений дипольных моментов t -алкилтиозенов. Эти значения превышают σ -момент на $\sim 0,1D$. Конечно, это не столь значительная величина по сравнению с наблюдаемым аналогичным превышением в ряду алкоксиэнонов /1/. Но то, что это явление характерно для обоих рядов, дает основание обратить на него внимание и в этом случае. По данным ЯМР ^{13}C , π -составляющая в t -алкилтиозенах, если и существует, то очень мала /10/. Поэтому допустимо, по-видимому, считать, что в гом-

* Пока нельзя еще полностью исключить и S -транс-конформацию.

конформации к σ -моменту добавляется некоторый π -индуцированный момент (μ_{π}) за счет поляризации π -системы. В плоской цис-конформации, если этот момент и возникает, то он должен гаситься π -контрблагонной составляющей. Подобная гипотеза была впервые привлечена нами для интерпретации дипольных моментов алкоксиэтанов /I/. Эта интерпретация страдает недооценкой разницы в дипольных моментах связей $C_{S\rho^2}-Z$ и $C_{S\rho^3}-Z$ ($Z = O, S$). Предположим, что она не меньше ДМ связи $C_{S\rho^3}-C_{S\rho^2}$, который составляет $0,67-0,69$ D /II/. Тогда, если не учитывать других эффектов, ДМ алкокси- и алкилтиозетанов, независимо от их конформационного строения, должны быть меньше ДМ их предельных аналогов на $0,21-0,39$ D (для интервала углов $C_{S\rho^2}-C-S\rho^3$ $90-120^\circ$). Такой подход мог бы объяснить, например, низкое значение ДМ метилтиозетана без привлечения концепции $p-\pi$ -сопряжения. Но для того, чтобы ответить на вопрос, почему полярность алкилтиозетанов монотонно возрастает с увеличением разветвленности алкила или почему ϵ -алкилтиозетаны более полярны чем соответствующие предельные сульфиды, придется привлечь дополнительное допущение, что в плоской цис-конформации π -индуцированный момент близок к нулю, а в гом-конформации его вклад в общую полярность возрастает до $0,35$ D. Вообще говоря, это не кажется невероятным, поскольку в плоской конформации σ -момент располагается в узловой плоскости π -электронного облака и его возмущающее действие на π -систему действительно может оказаться минимальным, в то время как с выходом σ -момента из плоскости двойной связи (вследствие увеличения объема алкила) поляризованность π -системы должна возрастать.



плоская цис-конформация



гом-конформация

Достаточно полный расчет дипольного момента изучаемых систем должен учитывать: 1) \mathcal{F} -кожыбгационную и \mathcal{F} -индуцированную составляющие как функции угла между связью $\tilde{X}-alk$ и плоскостью двойной связи; 2) изменение угла $C_{3\rho^2}-Z-alk$ в зависимости от строения alk ; 3) дипольный момент связи $C_{3\rho^2}-S$, в принципе также меняющийся в зависимости от степени сопряжения в $CH_2=CH-\tilde{X}$. Понятно, что сколько-нибудь строгий учет всех этих взаимодействующих и взаимозависимых факторов в настоящее время - невыполнимая задача. Поэтому пока приходится довольствоваться теми грубыми моделями, которые рассмотрены выше. При всей их неполноте и схематичности они, однако, довольно хорошо описывают как сами величины ДМ алкокси- и алкилтиозенов, так и их изменения в зависимости от строения алкила.

Корреляционный анализ связи дипольных моментов алкилтиозенов с параметрами строения выявил следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \mu &= (1,95 \pm 0,076) - (0,21 \pm 0,036)\Delta n \\ \chi &= 0,98, \quad \xi_s = 0,027 \end{aligned} \quad (1),$$

$$\begin{aligned} \mu &= (1,32 \pm 0,046) - (0,2 \pm 0,04)E_{S(CH_2alk)}^{\circ} \\ \chi &= 0,97, \quad \xi_s = 0,031 \end{aligned} \quad (2),$$

$$\begin{aligned} \mu &= (1,32 \pm 0,063) - (1,17 \pm 0,32)\sigma^{*} \\ \chi &= 0,95, \quad \xi_s = 0,04 \end{aligned} \quad (3),$$

где Δn - "гиперкожыбгационная" константа ($\Delta n = n_n + 0,4n_c$, n_n и n_c - число связей C-H и C-C в \mathcal{L} -положении к атому серы), $E_{S(CH_2alk)}^{\circ}$ - стерическая константа Пальма для заместителя CH_2alk , изо-стерного группировке $Salk$, σ^{*} - индукционная константа Тафта, χ и ξ_s - коэффициент и стандартная ошибка корреляции, соответственно; в скобках вместе с коэффициентами регрессии приведены их доверительные интервалы для уровня вероятности $p=0,05$.

Из-за сильной линейной связи между аргументами ($\Delta n, E_S^{\circ}, \sigma^{*}$) коэффициенты множественных корреляций для данного набора заместителей статистически малонадежны, как и в случае

аналогичной обработки дипольных моментов алкоксиэтанов. Как следует из уравнений (1) - (3) и их характеристик (γ и ε_0), наиболее тесная линейная связь формально существует между дипольным моментом и "гиперконъюгационной" константой (уравнение 1), хотя на основании чисто статистических критериев (Фишера, например) невозможно сделать выбор между уравнениями (1) и (2). Точно такие же результаты были получены ранее для алкоксиэтанов /2/. Соответствующее уравнение имеет вид:

$$\mu = 2,36 - 0,47\Delta n, \quad \gamma = 0,96 \quad (4).$$

Зависимости (1) и (4) расцениваются нами как имеющие стерическую природу. Мы полагаем /2/, что константа Δn выражает в данном случае и (или) для данного набора заместителей стерические эффекты несколько лучше, чем собственно стерическая константа E_s° . Если стерический эффект в данных сериях сводится к ингибированию резонанса, то из сопоставления угловых коэффициентов регрессий (1) и (4) следует, что \mathcal{F} -составляющая ДМ алкоксиэтанов по крайней мере в 2,2 раза превышает таковую алкилтиоэтанов. В действительности это отношение должно быть даже несколько выше, учитывая, что р- \mathcal{F} -сопряжения в алкилтиоэтанах относительно более чувствительно к изменению строения alk , чем в алкоксиэтанах /10/. Эти оценки интенсивности р- \mathcal{F} -сопряжения в алкокси- и алкилтиоэтанах хорошо согласуются с данными спектроскопии ЯМР ^{13}C /10/ и корреляционного анализа относительной основности /12/.

Таким образом, изменение ДМ алкилтиоэтанов в зависимости от строения их алкильного радикала может быть интерпретировано, исходя из представлений о \mathcal{F} -индуцированном моменте и о существовании в плоской цис-конформации этих соединений некоторого р- \mathcal{F} -сопряжения, которое, однако, в 2-3 раза слабее, чем в кислородных аналогах. К сожалению, полученные результаты не дают возможности сделать окончательный выбор между двумя рассмотренными моделями - комбинированной, включающей как \mathcal{F} -конъюгационную, так и \mathcal{F} -индуцированную составляющие, и однородной, учитывающей только \mathcal{F} -индуциро-

ванный момент. Хотя, если привлечь данные других методов /Ю, I2/, то предпочтение следует отдать комбинированной модели.

Таблица 3. Дипольные моменты некоторых ненасыщенных сульфидов, бензол, 25°C

Сульфид	μ, D
$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{S}$	1,07, 1,20 /I3/
$\text{CH}_2=\text{CHSC}_6\text{H}_5^*$	1,42, 1,30** /7/
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	1,55/7/, 1,99**/7/
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_5$	1,48, 2,63**/7/

* Для другого образца (добезно предоставленного нам Г.С.Ляшенко) дипольные моменты, измеренные в бензоле и октане, равнялись 1,53D и 1,32D, соответственно. ** Октан, 25°C

Данные табл.3 могут быть использованы для проверки некоторых предположений, сделанных в этой статье. Так, согласно предложенному подходу, ДМ этилфенилсульфида и этилтиозетена не должны заметно различаться. Действительно, найденное нами значение ДМ этилфенилсульфида оказалось равным 1,48D, а не 2,63D, как указывалось в литературе /7/.

Аномально низкое значение ДМ дивинилсульфида объяснялось /I3/ эффектом неподеленных электронных пар атома серы. Если дело действительно в этом, то столь же низкие значения μ должны быть у винилфенилсульфида и дифенилсульфида. Однако этого не наблюдается. Из анализа ИК-спектров винилсульфидов следует, что *s-cis*-конформация не характерна для дивинилсульфида и винилфенилсульфида*. Теперь, сопоставляя значения μ , приведенные в табл.3, можно уточнить: дивинилсульфид, по-

* Эти результаты публикуются отдельно.

видимому, существует преимущественно в конформации близкой к плоской транс-транс (что согласуется с выводом /14/), а винилфенилсульфид - в неплоской (также как и дифенилсульфид). Значительно более высокая полярность винилфенилсульфида и дифенилсульфида по сравнению с дивинилсульфидом, подтверждает предположение о том, что в плоских конформациях π -индуцированная составляющая близка к нулю, а в неплоских может достигать заметных величин, в данном случае 0,35-0,48D. Поскольку в дивинилсульфиде р- π -эффекты должны быть в значительной степени скомпенсированы, его сильно пониженный по сравнению с диэтилсульфидом ДМ, по-видимому, обусловлен в основном разницей в дипольных моментах связей $C_{sp^3}-S$ и $C_{sp^2}-S$. Основанный на этом предположении расчет показывает, что разность $\mu(C_{sp^3}-S) - \mu(C_{sp^2}-S)$ составляет 0,37-0,45D для интервала углов $C_{sp^3}-S-C_{sp^2}$ 90-105°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А.Трофимов, В.Б.Модонов, М.Г.Воронков, ДАН СССР, 211, 608(1973).
2. Б.А.Трофимов, В.Б.Модонов, Т.Н.Баженова, Ф.А.Недоля, В.В.Кейко, Реакц.способн.орг.соед., II, 3(41), 745(1975).
3. Б.А.Трофимов, С.В.Амосова, Н.К.Гусарова, А.С.Атавин, авт.свид.№417417, Бюллетень №3(1974).
4. В.А.Трофимов, С.В.Амосова, Brit. Pat. 1369280 (1975); US Pat. 3,887,623(1975).
5. В.А.Трофимов, В.В.Модонов, Е.Р.Вуялыkh, XXIV th IUPAC Congress, Hamburg (BDR), 1973, Section 4, p.454.
6. Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, Е.Н.Прилежаева, Л.В.Цымбад, Изв.АН СССР, ОХН, 810(1962).
7. О.А.Осипов, В.И.Минкин, А.Д.Гарновский, Справочник по дипольным моментам "Высшая школа", М. 1971.
8. M.J.Aronow, R.J.W.Le Fevre, G.L.D.Ritchie and J.D.Saxby, Aust.J.Chem., 22, 1539(1969).
9. J.Fabian, H.Krober, R.Mayer, Spectrochim.Acta, 24A, 727(1968).

10. В.А.Трофимов, Г.А.Калабин, В.М.Взhesovsky, Н.К.Гусарова, Д.Ф.Кushnarev, С.В.Амосова, Organic Reactivity(Tartu State University), Engl.Ed, 11, 2(40), 367(1974).
- II. В.И.Минкин, О.А.Осипов, Ю.А.Мданов, Дипольные моменты в органической химии, изд."Химия", Л., 1968, стр.77.
12. В.А.Трофимов, Н.И.Shergina, Е.И.Kositsyna, Е.Р.Vyalikh, С.В.Амосова, Н.К.Гусарова, М.Г.Voronkov, Organic Reactivity(Tartu State University), 10, 3(37), 757(1973).
13. V.N.Krishnamurthy, S.Soundarajan, J.Org.Chem., 31, 4300 (1966).
- I4. А.Б.Ремизов, Т.Г.Маннафов, Ф.Р.Танташева, ИОХ, 45, I402 (I975).

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЛКАН- И
АРИДСУЛЬФОАНИЛИДОВ.

Р. В. Визгерт, Н. Г. Корженевская, Ю. Г. Скрыпник, М. П. Стародубцева, Н. П. Бжгашева.

Донецкий политехнический институт, Донецк-2, Б. Хмельницкого 34, ДПИ корп. №7.

Донецкий институт физико-органической химии и углекими АН УССР.

Поступило 13 февраля 1976 г.

Спектрофотометрическим методом измерены термодинамические константы кислотной диссоциации pK_a^T , константы основности анилидов алифатических и ароматических сульфокислот. Установлены корреляционные зависимости между pK_a^T и константами заместителей (6, 6*, 6*) изученных соединений.

Анилиды алифатических и ароматических сульфокислот находят широкое применение для синтеза лекарственных препаратов, красителей, эмульгаторов, пестицидов и пластификаторов. Изучение количественных характеристик этих веществ расширяет возможность их практического применения. С целью исследования зависимости реакционной способности сульфамидов от химического строения нами были изучены константы кислотности pK_a^T алкансульфоанилидов общей формулы $AlkSO_2NH_2C_6H_4X$, где $Alk = CH_3-$, C_2H_5- , $iso-C_3H_7-$, $цикло-C_6H_{11}-$, $C_6H_5CH_2-$ при $X = H$,

$Alk = C_2H_5-$ при $X = p-, m-, o-CH_3, p-, m-, o-OCH_3, p-, m-, o-NO_2$; $p-, o-(NO_2)_2, p-Cl$, а также $C_3H_5SO_2NH_2C_6H_4Cl-p$.

Измерения pK_a^T проводились спектрофотометрическим методом при $25 \pm 0,2^\circ C$. Результаты представлены в табл. I. Концентрации растворов анилидов составляли $0,5-1,5 \cdot 10^{-4}$ М и готови-

Таблица I.

Константы кислотной диссоциации амлидов алифатических и ароматических сульфокислот.

№	Формула соединения	Серия	pK_a^T	λ , мкм
I.	$CH_3SO_2NHC_6H_5$	A	8.93 0.02	251.6
2.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_5$	A	9.13 0.01	245.4
3.	нзо- $C_2H_5SO_2NHC_6H_5$	A	9.40 0.01	246.0
4.	цикло- $C_6H_{11}SO_2NHC_6H_5$	A	9.50 0.01	246.7
5.	$C_6H_5CH_2SO_2NHC_6H_5$	A	8.94 0.01	247.1
6.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$ -п	Б	9.41 0.05	245.5
7.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$ -м	Б	9.29 0.02	248.0
8.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3$ -о	В	9.58 0.02	245.4
9.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4OCH_3$ -п	Б	9.50 0.01	245.6
Ю.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4OCH_3$ -м	Б	8.90 0.01	246.3
II.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4OCH_3$ -о	В	9.66 0.01	248.0
12.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$ -п	Б	7.12 0.02	387,5
13.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$ -м	Б	7.78 0.03	250.0
14.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$ -о	В	7.41 0.02	247.5
15.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4Cl$ -п	Б	8.71 0.01	253.2
16.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4Cl$ -м	Б	8.49 0.01	253.2
17.	$CH_3SO_2NHC_6H_3(NO_2)_2$ -п, -о		4.82 0.01	375.9
18.	$C_6H_5SO_2NHC_6H_5$	Г	8.51 0.02 ^а	243.9
19.	п- $CH_3C_6H_4SO_2NHC_6H_5$	Г	8.87 0.03 ^б	288.0
20.	п- $ClC_6H_4SO_2NHC_6H_5$	Г	8.34 0.04 ^в	250.0
21.	п- $NO_2C_6H_4SO_2NHC_6H_5$	Г	7.68 0.02 ^г	287.5

λ - аналитическая длина волны.

Литературные значения pK_a [3] в воде: а-8.31, б - 8.46, в - 7.98, г - 7.42

лись разбавлением спиртовых растворов $3 \cdot 10^{-2}$ М соответствующими буферными смесями (6-8 растворов) таким образом, чтобы концентрация спирта не превышала 1%. Использованные буферные растворы готовились на основе буре и соляной кислоты, гидрофосфата натрия и едкого кали, уксусной кислоты и ацетата натрия. Предельно ионизированная форма достигалась в 0.2 М КОН, а полностью неионизированная - в 0.1 М НСІ. В этих условиях алкансульфониды устойчивы в течение длительного времени, так как гидролиз их требует крайне жестких условий /1/.

Измерение оптических плотностей проводили на спектрофотометре ОФ-16, а подбор аналитической длины волны на Spesord 48-4V, рН буферных растворов измеряли с помощью потенциометрического метода с применением стеклянного и хлорсеребряного электродов. В качестве нуля-индикатора использовали потенциометр марки ЛПУ-01.

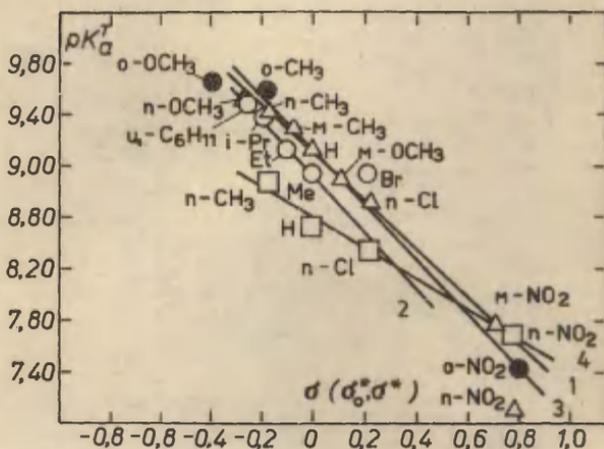


Рис. 1. Корреляция pK_a^H с 1.- σ , 2.- σ^+ , 3.- σ^- , 4.- σ^* константами заместителей.

Коэффициенты активности вычислялись по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{0.509 \sqrt{\mu}}{1 + 1.6 \sqrt{\mu}}$$

Экспериментальные данные обработаны методом наименьших квадратов с надежностью $\tau = 0.95$.

Как видно из рисунка 1, величины констант кислотности алкансульфоанилидов находятся в хорошей зависимости от констант заместителей в аминной и кислотной составляющей: σ , σ_o^* , и σ^* , соответственно, и описываются корреляционными уравнениями, параметры которых представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Параметры корреляционных уравнений вида $pK_a^T = pK_a^O + \rho \cdot \sigma(\sigma^*, \sigma_o^*)$, характеризующих зависимость величин pK_a^T от строения.

№	Реакц. серия	pK_a^O	Конст. заместит.	Конст. реакции	Кэфф. коррел.	Станд. отклон.
1.	A	8.92 ± 0.02	σ^*	-2.31 ± 0.21	0.992	0.04
2.*	B	9.06 ± 0.02	σ	-1.82 ± 0.07	0.997	0.05
3.	B	9.07 ± 0.09	σ_o^*	-2.00 ± 0.21	0.989	0.19
4.**	Г	8.58 ± 0.05	σ	-1.20 ± 0.12	0.991	0.09

*-с учетом $p-N O_2$ уравнение имеет вид:
 $pK_a^T = (9.09 \pm 0.07) + (-2.15 \pm 0.16) \sigma$,
 $\tau = 0.984$, $S = 0.167$

** - литературные данные /12/ для концентрированных pK в воде:
 $pK_a = (8.48 \pm 0.10) + (-1.20 \pm 0.12) \sigma^o$,
 $\tau = -0.979$.

Выпадение из корреляционной прямой точки для значения pK p -нитроанилида этансульфокислоты, по-видимому, обуславливается наличием прямого полярного сопряжения заместителя с реакционным центром /4/, поэтому уравнение 2., [таблица 2]

выведено без учета этой точки. Для бензилсульфоанилида (рис. I) выпадение значения pK_a^T из корреляции, очевидно, связано с тем, что жирноароматические производные образуют самостоятельную кривую, подобно арилсульфоанилидам (рис. I, табл. 2.) Величины pK_a^T о-замещенных этансульфоанилидов коррелируются с индукционными константами σ_a^* . Последнее указывает на отсутствие пространственных затруднений, которые можно было бы ожидать, на ионизацию алкансульфоанилидов.

Полученные результаты позволяют высказать представления о наличии, хотя и слабого, влияния заместителей из одной части молекулы на другую через связь $S-N$, что согласуется с данными по изучению УФ спектров алкансульфоанилидов и литературными данными /5/.

Учитывая важность знания основных свойств алкансульфоанилидов при изучении механизма их кислотного гидролиза, нами была определена область протонирования и сделана попытка оценить влияние строения на константы основности этих соединений.

В литературе представлено определение pK_a сульфамидов методом ЯМР /5/ и УФ спектроскопии /6,8,9/ с применением различных функций кислотности. Было показано /5/, что эти соединения протонируются по азоту и что их основность на 4-6 единиц pK_a ниже /6/, чем соответствующих амидов карбоновых кислот.

Нами была сделана попытка оценить константы основности с помощью функции кислотности Гаммета (H_0). Наблюдаемая линейная зависимость логарифма ионизации $\lg J$ от H_0 позволила получить некоторые значения pK_a , вычисленные как отношение параметров $a/|b|$ в уравнении $\lg J = a + bH_0$ /Ю, II/, (табл. 3.) Нелинейный характер этой зависимости, возрастающая реактивность некоторых сульфоанилидов в растворах концентрированной кислоты или близость спектров ионизированной и неионизированной форм не позволили расширить эту методику на все изучаемые соединения и установить количественную зависимость между константами ионизации и константами заместителей /II/. Однако, результаты, представленные в табл. 3, представляют возможность сделать вывод о том, что сульфокислотная часть оказывает большее влияние на константу основности по сравне-

ВМО с аминной составляющей, что согласуется с работой /5/.

Таблица 3.

Протонирование алкансульфоанилидов в водных растворах серной кислоты при 25°C.

№	Соединение	рK _a ^T	Станд. отклонения			r
			S _a	S _b	S _y	
1.	C ₂ H ₅ SO ₂ NHC ₆ H ₅	-9.02	0.67	0.08	0.06	0.996
2.	цикло-C ₆ H ₁₁ SO ₂ NHC ₆ H ₅	-7.65	0.09	0.07	0.10	0.970
3.	C ₂ H ₅ SO ₂ NHC ₆ H ₄ CH ₃ -м	-9.08	0.32	0.03	0.04	0.993
4.	C ₂ H ₅ SO ₂ NHC ₆ H ₄ OSi ₃ -м	-8.55	0.69	0.08	0.08	0.993

r - коэффициент корреляции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч.Сьютер, Химия органических соединений серы, ч. III, 15, /1951/.
2. А.Альберт, Е.Серженг, Константы ионизации кислот и оснований., М-Л, „Химия“, 55, /1964/.
3. V.Villy, Helv.chim.acta, 39, 46, /1956/.
4. В.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд-во Ростовского ун-та, 95, /1966/.
5. R.G.Lauglin, J.Am.Chem.Soc., 89, №17, 4268, /1967/.
6. С.А.Bunton, J.Virtanen, K.Heinamaki, Suom.Kem., B 42, 142, /1969/.
7. С.А.Bunton, S.F.Farber, J.G.Milbank, Charmian J O'Connor, T.A.Furney, J.Chem.Soc., Perkin.Trans., II, 12, 1869, /1972/.
8. P.Olavi, J.Virtanen, M.Maikkura, Tetrahedron Lett., N° 47 4855, /1968/.
9. Е.В.Боляев, Л.И.Котляр, Реакц. спос. орг. соед., 10 (1), 269, /1973/.

10. K. Iwasa, M. K. A. Clelland, J. Am. Chem. Soc., 89, VII, 2686, /1967/.
11. И.Я.Берштейн, Ю.Л.Каминский, Спектрофотометрический анализ в органической химии, „Химия“, Л., 149, /1975/
12. Н.П.Лушина, А.Г.Громаковская, Реакц. спос. орг. соедин., Ю (4), 1098, /1973/.

УДК 541.132; 541.133.08; 547.541

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ o - COONa -ФЕНИЛТОЗИЛАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaOH

В.М. Нуммерт, В.А. Пальм

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

Поступило 13 февраля 1976 г.

Методом дифференциальной кондуктометрии измерена эквивалентная электропроводность o - COONa -фенилтозилата в зависимости от концентрации щелочи. При увеличении концентраций NaOH эквивалентная электропроводность o - COONa -фенилтозилата стремится к нулю, что свидетельствует об образовании ионных пар между субстратом с ионным заместителем и противоионом. Вычислена величина констант диссоциации ионных пар o - $\text{COO}^- \text{Na}^+$ -фенилтозилата.

В предыдущих работах^{I-II} нами исследовалось влияние добавок нейтрального электролита на кинетику щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов с различными заряженными заместителями ($\text{N}(\text{CH}_3)^+$, O^- , CO_2^- , SO_3^-) в o -, m - и p -положениях. В общем случае было найдено, что при больших концентрациях электролита достигается некоторое предельное значение констант скорости (k_{∞}), далее практически не зависящее от концентрации электролита. Однако, в некоторых случаях не удавалось обнаружить какой-либо зависимости констант скорости от добавок нейтрального электролита в исследованном интервале концентрации.^{2,8,9}

Представляет интерес получить дополнительную независимую информацию о структуре реагирующей частицы как при малых так и при больших концентрациях электролита. В этих целях нами изучен дифференциально-кондуктометрический эффект^{12,13} o - COONa -фенилтозилата ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4$ - o - COONa)

при различных концентрациях щелочи в водной среде. В этом случае влиянием щелочного гидролиза можно пренебречь благодаря незначительной скорости этой реакции при 25°C.

Измерения электропроводности проводились до и после добавления к водному раствору NaOH как о-СООН-фенилтозилата так и соответствующей натриевой соли.

Получение о-СООН-фенилтозилата описано нами ранее.⁷

Na-соль о-СООН-фенилтозилата был получен из о-СООН-фенилтозилата путем нейтрализации с NaOH. Найдено %: С 52,20, 52,12; О 22,90, 24,40; Н 3,51, 3,51. Вычислено %: С 53,50, О 25,48, Н 3,50.

Растворы щелочи приготавливались из насыщенного раствора NaOH в течении нескольких месяцев выдержанного над твердым NaOH. Разбавленные растворы щелочи приготавливались путем разбавления 0.1 н раствора NaOH, специально очищенного от карбонатов при помощи ионообменной смолы КУ-2, по методике описанной Альбертом и Сергентом.¹⁴ Исходные концентрации NaOH уточнялись исходя из кондуктометрических данных непосредственно перед каждым определением электропроводности раствора с добавкой о-СООН-фенилтозилата или о-СООNa-фенилтозилата.

Электропроводность о-СООNa-фенилтозилата в щелочной среде измерялась по методике дифференциальной кондуктометрии^{12,13,15}. Сопротивление хорошо термостатированного ($\pm 0,001^\circ\text{C}$) водного раствора NaOH при 25,0°C измерялось до и после добавления небольшого количества о-СООН-фенилтозилата или о-СООNa-фенилтозилата. Чувствительность измерительной схемы была около $\pm 1 \cdot 10^{-3}\%$ от измеряемого сопротивления. Ячейка для измерения сопротивления имела конструкцию описанную Ю.Л. Халдна.¹² Константа кондуктометрической ячейки равнялась 20,00 54,73 или 213,3 см⁻¹.

Эквивалентная электропроводность о-СООNa-фенилтозилата вычислялась исходя из соотношения:

$$0 = R_x \cdot 10^{-3} (c_{\text{NaOH}} \cdot \lambda_{\text{NaOH}} + c_{\text{RCOONa}} \cdot \lambda_{\text{RCOONa}}) \quad (1)$$

где C - постоянная ячейки (см^{-1}); R_x - сопротивление исследуемого раствора; c_{NaOH} - концентрация NaOH (моль/л); λ_{NaOH} - эквивалентная электропроводность раствора NaOH , c_{RCOONa} - концентрация $o\text{-COONa}$ -фенилтозилата (моль/л); λ_{RCOONa} - эквивалентная электропроводность $o\text{-COONa}$ -фенилтозилата в растворе NaOH .

Если в качестве добавляемого соединения использовался $o\text{-COOH}$ -фенилтозилат, то значение концентрации NaOH вычислялось из соотношения:

$$c_{\text{NaOH}} = c^{\circ}_{\text{NaOH}} - c_{\text{RCOOH}}$$

где c°_{NaOH} - первоначальная концентрация раствора NaOH перед добавлением $o\text{-COOH}$ -фенилтозилата, найденная исходя из данных электропроводности; c_{RCOOH} - концентрация $o\text{-COOH}$ -фенилтозилата ($c_{\text{RCOONa}} = c_{\text{RCOOH}}$).

Полученные значения эквивалентной электропроводности $o\text{-COONa}$ -фенилтозилата при различных концентрациях NaOH приведены в таблицах 1 (добавки $o\text{-COOH}$ -фенилтозилата) и 2 (добавки $o\text{-COONa}$ -фенилтозилата). Там же указаны использованные значения концентраций NaOH и $o\text{-COOH}$ - или $o\text{-COONa}$ -фенилтозилата, а также измеренные значения сопротивления растворов до и после внесения добавки.

На рисунке 1 приведена зависимость эквивалентной электропроводности $o\text{-COONa}$ -фенилтозилата от ионной силы раствора $M(\sqrt{\mu} = \sqrt{c_{\text{NaOH}}})^*$. Зависимость эквивалентной электропроводности $o\text{-COONa}$ -фенилтозилата λ_{RCOONa} от $\sqrt{\mu}$ аналогична зависимостям $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ для реакции с участием субстрата с заряженным заместителем. Это дает основание предполагать, что в случае как кондуктометрических, так и кинетических данных зависимость от концентрации электролита обусловлена одной и той же причиной - изменением степени ионной агрегации субстрата с заряженным заместителем. Особо следует отметить, что эквивалентная электропроводность $o\text{-COONa}$ -фенилтозилата при больших концентрациях щелочи (на "плато") дости-

*Использование $\sqrt{\mu}$ в качестве абсциссы носит чисто условный характер и мы не придаем выбору именно этой координаты какого-либо физического содержания.

Таблица I

Результаты дифференциально-кондуктометрического изучения влияния добавок *o*-COOH-фенилтозилата к водным растворам NaOH. Указаны первоначальная концентрация раствора NaOH (c_{NaOH}^0), добавляемая концентрация *o*-COOH-фенилтозилата (c_{RCOONa}), постоянная ячейки (C), сопротивление первоначального раствора NaOH (R_0), сопротивление раствора NaOH с добавкой *o*-COOH-фенилтозилата (R_x) и эквивалентная электропроводность *o*-COONa-фенилтозилата (λ_{RCOONa})

c_{NaOH}^0 моль/л	c_{RCOONa} моль/л	C	$R_0 \cdot 10^{-3} \Omega$	$R_x \cdot 10^{-3} \Omega$	λ_{RCOONa}
0,00176	0,00061	20,0	46,70	61,0	80,5
0,00182	0,00058	20,0	45,40	58,6	71,0
0,00199	0,00086	54,73	114,0	159,5	81,9
0,00237	0,00073	54,73	96,0	123,0	67,2
0,00608	0,000715	54,73	37,8	41,46	60,3
0,01244	0,000895	54,73	18,63	19,72	49,8
0,0258	0,0027	54,73	9,14	10,04	33,1
0,0446	0,0093	20,0	1,97	2,39	30,6
0,0520	0,0038	54,73	4,655	4,976	15,0
0,0782	0,0057	54,73	3,156	3,383	10,1
0,0782	0,00615	54,73	3,156	3,396	13,8
0,1117	0,0085	215,3	8,67	9,428	0
0,1117	0,0072	215,3	8,68	9,3095	0
0,530	0,023	215,3	1,89	1,99	0

гает нулевого значения, то есть, при больших концентрациях NaOH, *o*-COONa-фенилтозилат электричества не проводит. Следовательно, при больших концентрациях электролита степень диссоциации *o*-COONa-фенилтозилата пренебрежимо мала. Таким образом, полученные нами данные по электропроводности *o*-COONa-фенилтозилата непосредственно свидетельствуют об образовании при более высоких концентрациях электролита ион-

Таблица 2

Результаты дифференциально-кондуктометрического изучения влияния добавок о-СОО- Na -фенилтозилата к водным растворам NaOH

Указаны концентрации NaOH и о-СОО- Na -фенилтозилата (RCOONa), сопротивление раствора NaOH (R_0), сопротивление раствора NaOH с добавкой о-СОО Na -фенилтозилата (R_x) и эквивалентная электропроводимость о-СОО- Na -фенилтозилата (λ_{RCOONa}). Постоянная ячейки 54,73 (см^{-1})

c_{NaOH} моль/л	c_{RCOONa} моль/л	$R_0 \cdot 10^{-3} \Omega$	$R_x \cdot 10^{-3} \Omega$	λ_{RCOONa}
0,00298	0,00053	76,17	72,64	65,8
0,00826	0,0019	27,85	26,55	50,5
0,0190	0,0020	12,31	12,09	40,4
0,0208	0,00079	11,32	11,22	38,2
0,0264	0,0068	8,92	8,61	30,6
0,0645	0,0043	3,80	3,78	14,9
0,0645	0,00475	3,80	3,775	17,3
0,0782	0,0052	3,156	3,140	13,4

ных пар с участием субстрата с заряженным заместителем. Это подтверждает, что скорость реакции "на плато" определяется скоростью реакции с участием ионных пар.

Константа диссоциации ионных пар о-СОО $^-$ Na $^+$ -фенилтозилата может быть вычислена исходя из соотношения

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} + \frac{1}{K_{\text{RCOONa}} \cdot \lambda_{\infty}} \cdot [\text{Na}^+] \quad (2)$$

где λ - эквивалентная электропроводность о-СОО Na -фенилтозилата при данной концентрации щелочи; λ_{∞} - предельная эквивалентная электропроводность о-СОО Na -фенилтозилата в отсутствии щелочи, $[\text{Na}^+]$ - концентрация Na^+ ионов (г-ион/л); $K_{\text{RCOONa}} = \frac{[\text{Na}^+][\text{A}^-]}{[\text{A}^- \text{Na}^+]}$ где через A^- обозначен анион 2-СОО-фенилтозилата.

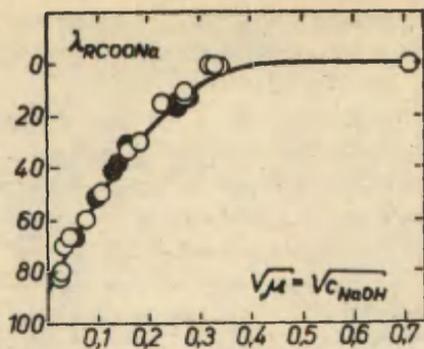


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности λ_{RCOONa} от $\sqrt{\mu}$ при $25^{\circ}C$

- - к водному раствору $NaOH$ добавлен $o-COOH$ -фенилтозилат
- - к водному раствору $NaOH$ добавлен $o-COONa$ -фенилтозилат

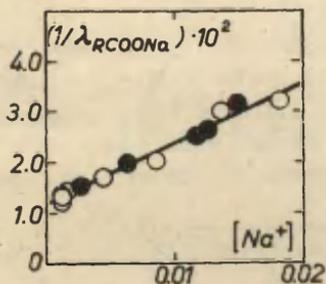


Рис. 2. Зависимость $1/\lambda_{RCOONa}$ от концентрации Na^+ -ионов

- - добавлен $o-COOH$ -фенилтозилат
- - добавлен $o-COONa$ -фенилтозилат

Таблица 3

Величины c_{NaOH} , $[\text{Na}^+]$ и $1/\lambda$, которые использо-
вались при вычислении K_{HCOONa} и λ_{∞}

c_{NaOH} моль/л. $\cdot 10^2$	$[\text{Na}^+]$ г-ион/л. $\cdot 10^2$	$1/\lambda \cdot 10^2$
0,113	0,105	1,22
0,115	0,107	1,24
0,130	0,125	1,41
0,163	0,152	1,49
0,298	0,265	1,52
0,536	0,436	1,66
0,826	0,606	1,96
1,23	0,855	2,01
1,90	1,18	2,47
2,08	1,27	2,62
2,31	1,36	3,02
2,64	1,50	3,27
3,53	1,825	3,27

Исходя из линейной зависимости $1/\lambda$ от Na^+ (см. рис. 2)
были вычислены величины $\lambda_{\infty} = 85,3 \pm 4,8$ и
 $K_{\text{HCOONa}} = (9,63 \pm 0,65) 10^{-3}$.

При вычислении концентрации Na^+ -ионов в растворе NaOH
согласно уравнению

$$[\text{Na}^+]^2 = K_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} - [\text{Na}^+] \cdot K_{\text{NaOH}},$$

использовалась константа диссоциации ионных пар NaOH
 $K_{\text{NaOH}} = \frac{[\text{Na}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Na}^+\text{OH}^-]} = 1,95 \cdot 10^{-2}$. Это значение K_{NaOH}
было вычислено исходя из соотношения (3), полученного для
диссоциации ионных пар различных солей и неорганических кис-
лот¹⁶:

$$-2,3 \text{ вТрК} = 1,60 - \frac{331 z_A z_K}{\epsilon(z_A + z_K)} + 0,00475 \cdot \Delta n^{\text{сольв}} \quad (3)$$

где ϵ - макроскопическая диэлектрическая проницаемость растворителя (воды) при данной температуре, Z_A и Z_K - зарядности аниона и катиона соответственно, r_A и r_K - их кристаллографические радиусы^{17,18}, $\Delta H^{\circ}_{\text{сольв}}$ - энтальпия гидратации.¹⁸ Для NaOH указанные величины были следующие: $r_A = 1,40$; $r_K = 0,98$ и $\Delta H^{\circ}_{\text{сольв}} = -223$ (ккал/моль). Величины $s_{\text{NaOH}, [\text{Na}^+]}$ и I/λ , которые использовались при вычислении λ_{∞} и K_{RCOONa} приведены в таблице 3.

Л и т е р а т у р а

1. В.М.Маремьяэ, Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг. соедин., 8, 127 (1971).
2. В.М.Маремьяэ, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 8, 591 (1971).
3. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, (Маремьяэ), В.А.Пальм, Реакц. способн.орг.соедин., 9, 697 (1972).
4. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремьяэ), В.А.Пальм, Реакц.способн. орг.соедин., 9, 871 (1972).
5. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Реакц. способн.орг.соедин., 10, 243 (1973).
6. В.М.Нуммерт (Маремьяэ), М.К.Уудам, Реакц.способн.орг. соедин., 10, 863 (1973).
7. В.М.Нуммерт, М.К.Уудам, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 579 (1975).
8. В.М.Нуммерт, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 617 (1975).
9. В.М.Нуммерт, И.Т.Алакиви, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 609 (1975).
10. В.М.Нуммерт, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 617 (1975).

11. В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви, Реакц.способн.орг.соедин., II, 911 (1975).
12. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц.способн.орг.соедин., 4, 110 (1966).
13. М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Р.Хиоб, Ю.Л.Халдна, Реакц.способн.орг.соедин., II, 239 (1974).
14. А.Альберт, Е.Сергент "Константы ионизации кислот и оснований", Изд. "Химия", М.-Л., 1964.
15. Ю.Л.Халдна, Ж.физ.химии, 37, 1644 (1963).
16. В.А.Пальм, М.М.Карельсон, Реакц.способн.орг.соедин., II, 263 (1974).
17. Справочник химика I, Госхимиздат 1963 М.- Л.
18. Н.А.Измайлов "Электрохимия растворов", Изд. "Химия", М. 1966.

МЕХАНИЗМ ЙОДИРОВАНИЯ ОДНОЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ ЙОДОМ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

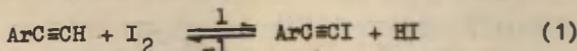
С.И. Миллер

Иллинойский технологический институт.
химическое отделение, Чикаго, Ил. 60616, США

Поступило 16 февраля 1976 г.

Механизм рассматриваемой реакции обсуждался Дворко и соавторами (Реакц. способн. орган. соедин, II, 847 (1974)). В данном сообщении предложены альтернативные механизмы.

Дворко с соавторами обнаружили интересную реакцию электрофильного замещения ацетиленового водорода йодом в диметилформамиде (ДМФ). Сущность этого процесса может быть описана уравнением (I).¹⁻⁴



Аналогичный процесс уже известен, например, образование $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$, $\text{CH}_3\text{OOC}\equiv\text{CBr}$, $\text{RC}\equiv\text{CI}$ в качестве продуктов реакции исходя из соответствующих однозамещенных алкилов и Br_2 , BrF или INO_3 , соответственно.⁵⁻⁷ Однако метод, соответствующий уравнению (I) представляется чрезвычайно удобным и весьма общим. Конкурирующее присоединение, например $\text{PhC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{PhOI}\cdot\text{C}\equiv\text{N}$, может оказаться значимым, и оно учитывалось должным образом при изучении кинетики.^{1,3}

Указанные авторы исходят из предполагаемого соблюдения кинетического уравнения (2);

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_1 [\text{ArC}\equiv\text{CH}] [\text{I}_2] - k_{-1} [\text{ArC}\equiv\text{CI}] [\text{HI}] \quad (2)$$

Тем не менее, фактически, они подставляют свои данные для реакции (I) - очевидно успешно при условии избытка I_2 - в приближенное уравнение (3):

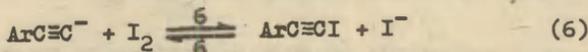
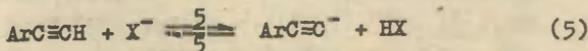
$$v_f = - \frac{d[I_2]}{dt} = k_1 [ArC \equiv CH] [I_2] \quad (3)$$

Они показывают также, что значимое дейодирование $ArC \equiv CI$ зависит от добавки KI , но не кислоты (CF_3COOH).

Это означает, что действительный кинетический закон для дейодирования задан уравнением (4).

$$v'_{обр} = k_{-6} [ArC \equiv CI] [I^-] \quad (4)$$

В действительности этот закон относится к другому механизму йодирования (ур. 5, 6), в котором через X^- обозначено какое-либо основание.



Обратный процесс, согласно уравнению (6), где I^- атакует $ArC \equiv CI$, описывается кинетическим уравнением (4).

Цель настоящей заметки – подчеркнуть необходимость использования уравнений (5) и (6) при описании рассматриваемой системы. При попытке использовать уравнение (4), в случае обратной реакции на схеме (уравнение (I) или (3)) возникает нарушение принципа микроскопической обратимости. Так, уравнения (I) и (6) не связаны с одним и тем же активированным комплексом, v_f и $v'_{обр}$ не могут совпадать по величине при равновесии и т.д.. В действительности существует два конкурирующих механизма замещения ацетиленового водорода йодом и обратной реакции. Согласно наблюдениям процесс I (слева направо) должен доминировать при избытке I_2 и низкой концентрации I^- а уравнения (5) и (6) (справа налево) должны быть определяющими при избытке I^- .

Оба эти механизма нуждаются в кратком комментарии. Замещение ацетиленового водорода на галоген (уравнения 5 и 6) полностью аналогично галогенированию слабых карбоксилот. Что касается уравнения (I), то Дворко с соавторами сообщают о малом избыточном эффекте $k_H/k_D = 1.21$ для $PhC \equiv CH$ по сравнению с $PhC \equiv CD$, а ρ Ламметта ≈ -1.6 при $20^\circ I$. С нашей точки

зрения это означает, что вопреки предложенному в литературе,^{I-3} разрыв связи углерод-водород не происходит на стадии, определяющей скорость реакции. Возможным механизмом является медленная атака I_2 на $AgC \equiv CH$ с образованием сольватированного диполя $Ag^+C \equiv CH-I^-$ или ионной пары, I^- , $Ag^+C \equiv CH$, как было указано Йейтсом для атаки Et_2 . Последующие быстрые стадии, включая передачу (или передачи) протона завершают реакцию. Как уже было отмечено,^{I-3} такие частицы как HI , HI_3 , I_3^- , и различные их комплексы с ДМФ могут участвовать в процессе. Характерно, что константа образования I_3^- в ДМФ относительно высока⁹ и представляет движущую силу при йодировании (ур. 1) и дейодировании (ур. 5 и 6) в благоприятных для этих процессов условиях.

Л и т е р а т у р а

1. Дворко Г.Ф., Филинов И.П., Василькевич И.М., Реакц. способн. орган. соедин., II, 847 (1975).
2. Филинов И.П., Василькевич И.М., Дворко Г.Ф., Журн. Общ. Химии, 44, 467 (1974).
3. Филинов И.П., Василькевич И.М., Дворко Г.Ф., Допов. Акад. Наук Укр. ССР, Сер. Б, 36, 153 (1974).
4. Филинов И.П., Василькевич И.М., Дворко Г.Ф., СССР, 436, 042 (с. с 07с), 15 июля 1974, Прилож. I, 804, 501, 03. Июль 1972. Из Открытия, изобретения, промышл. образцы, товарные знаки, 51(26) - 1974, заметки по хим., 71, 135429 (1974); Chem. Abstr., 81, 135429 q (1974).
5. Pincok J.A. Yates, K, Can, J. Chem., 48, 3332 (1970).
6. Dear R.E.A., J. Org. Chem., 35, 1703 (1970).
7. Diner U.E., Lown J.M., Can. J. Chem., 49, 403 (1971).
8. Lii R.R., Miller S.I., J. Chem. Soc. B, 2269 (1971).
9. Alexander R., Ko E.C.F., Mac Y.C., Parker A.J., J. Amer. Chem. Soc., 89, 3703 (1967).

ШКАЛА АКТИВНОСТИ ПРОТОНОВ ДЛЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
СЕРНОЙ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТ

Ю.Л.Халдна, И.А.Коппель

Кафедра аналитической химии и лаборатория химической
кинетики и катализа Тартуского госуниверситета
г. Тарту, ЭССР

Поступило 1 марта 1976 г.

Собраны и сопоставлены друг с другом имеющиеся в литературе оценки зависимости $\log a_{H^+} = \varphi$ (% кислоты), для водных растворов серной и хлорной кислот. Исходя из указанных оценок вычислены среднеарифметические значения $\log a_{H^+}$ для заданных концентраций H_2SO_4 и $HClO_4$ (от 5 до 80% H_2SO_4 и от 5 до 60% $HClO_4$). Предложено пользоваться этими средними значениями $\log a_{H^+}$ в качестве наилучшего имеющегося приближения к соответствующей термодинамической шкале.

Равновесное протонирование слабых оснований и кинетика многих кислотно-каталитических реакций изучаются, как правило, в системах вода-серная кислота и вода-хлорная кислота. При интерпретации результатов указанных исследований существенную роль играет шкала активности протона ($\log a_{H^+}$) для этих сильноокислых сред. В качестве шкалы $\log a_{H^+}$ нередко использовалась функция кислотности Гаммета $H_0^{I,2}$. Однако, в настоящее время можно считать, что $-\log a_{H^+} \neq H_0^{I,3-7}$. Усилиями многих авторов созданы новые, более обоснованные оценки шкалы $\log a_{H^+}$ для водных растворов сильных кислот: $\log a_{H^+}^{7,8}$, H_M^8 , H_C^9 , $H_R^{10,11}$, H_{GF}^{12} , $\log a_{H^+}^{13}$. Эти шкалы кислотности сравнительно близки друг к другу, но не совпадают (см. табл. 1 и 2). Трудно дать без-

Таблица I
Различные оценки активности протона в водных растворах серной кислоты

H_2SO_4	$\log a_{H^+}$	$-H_M$	$-H_G$	$-H_{10}$	$-H_{11}$	$-H_{CP}^{13}$	$\bar{H} \equiv \log a_{H^+}$	$-\log a_{H_2O}^{16}$	$\log a_{H_3O^+}$
5	-	-0.14	-0.02	-0.07	-0.24	-0.12±0.05	0.01	-0.13	
10	0.50	0.51	0.50	0.53	0.40	0.49±0.02	0.02	0.47	
15	1.10	1.11	0.97	1.10	1.05	1.07±0.03	0.03	1.04	
20	1.60	1.58	1.47	1.69	1.58	1.58±0.04	0.06	1.52	
25	2.15	2.06	1.98	2.31	2.10	2.12±0.06	0.08	2.04	
30	2.8	2.50	2.50	3.03	2.65	2.70±0.10	0.12	2.58	
35	3.50	3.13	3.08	3.77	3.23	3.34±0.13	0.18	3.16	
40	4.2	3.87	3.79	4.75	3.87	4.10±0.18	0.25	3.85	
45	5.1	4.58	4.62	5.66	4.59	4.91±0.21	0.34	4.57	
50	5.9	5.20	5.56	6.59	5.35	5.72±0.25	0.46	5.26	
55	6.8	5.87	6.39	7.56	6.18	6.56±0.29	0.60	5.96	
60	7.7	6.52	7.29	8.71	6.98	7.44±0.37	0.79	6.65	
65	8.7	7.34	8.20	9.68	8.04	8.39±0.39	1.07	7.32	
70	9.7	8.22	9.32	10.69	9.48±0.51	9.48±0.51	1.06	8.12	
75		8.92	10.38	11.51	10.27±0.75	10.27±0.75	1.75	8.52	
80			11.50	12.05	11.72	11.72	2.29	9.43	

*) приведены среднеквадратичные отклонения

Таблица 2
Различные оценки активности протона в водных растворах хлорной кислоты

HClO_4 %	$\log_{\text{H}^+} 7$	H_M^9	H_C^{10}	$\text{H}_R^{11,12}$	H_{GF}^{13}	$\log_{\text{H}^+} 14$	$\bar{H} \equiv \log_{\text{H}^+}^{15}$	$-\log a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$
5	-	-0.20	0.01	0.24	-0.10	-0.16	-0.04±0.08	0.01	-0.05
10	1.0	0.76	0.53	1.02	0.51	0.86	0.78±0.09	0.02	0.76
15	1.75	1.86	1.09	1.71	1.02	1.65	1.43±0.13	0.03	1.40
20	2.5	1.91	1.62	2.38	1.52	2.40	2.05±0.18	0.05	2.00
25	3.2	2.46	2.16	3.00	2.16	3.19	2.69±0.20	0.08	2.61
30	3.9	3.12	2.72	3.68	2.68	4.08	3.36±0.25	0.11	3.25
35	4.7	3.79	3.39	4.45	3.33	4.97	4.09±0.30	0.16	3.93
40	5.6	4.55	4.24	5.30	4.14	6.08	4.98±0.32	0.23	4.75
45	6.6	5.54	5.22	6.45	4.95	7.32	6.01±0.38	0.36	5.65
50	7.6	6.67	6.27	7.35	6.04	8.72	7.11±0.41	0.49	6.62
55	8.8	7.89	7.40	8.90	-	10.40	8.68±0.51	0.70	7.98
60	-	9.28	8.74	10.20	-	-	9.41±0.43	1.00	8.41

*) приведены среднеквадратичные отклонения

оговорочное предпочтение какой-либо одной из этих шкал, так как любая из них не лишена недостатков. Критические замечания в адрес вышеуказанных шкал кислотности сводятся вкратце к следующему.

1. Шкала $\log a_{H^+}^{\bar{H}}$ ⁷ является приближенной из-за достаточно грубого моделирования поведения коэффициентов активности использованных индикаторов. 2. Функции кислотности H_M^8 и H_C^9 измерены с индикаторами, содержащими гетероатомы; это приводит, по-видимому, к несколько заниженным⁵ оценкам $\log a_{H^+}$ на основе H_M и H_C . 3. Отклонения в другую сторону от $\log a_{H^+}$ можно предвидеть в случае H_N' из-за нуклеофильной сольватации неионизованной формы индикаторов типа трифенилкарбинола⁵. 4. Электрохимические шкалы кислотности H_{GF}^{12} и $\log a_{H^+}$ (без добавок поверхностно-активных веществ)¹³ вычислены с применением ряда допущений.

С другой стороны, принципиальная правильность приближенного равенства $\log a_{H^+} = \bar{H}$ доказана¹⁴ путем сравнения свободных энергий протонирования некоторых \bar{H} -оснований, используемых для установления шкал кислотности типа H_C , H_M , H_{GF} и т.д. (стирол и α -метилстирол, гексаметилбензол, 1,1-дифенилэтилен и азулен) и 2,6-дитрет.-бутилпиридина в газовой фазе и в воде.

В частности, установлено, что константы равновесия протонирования указанных оснований в газовой фазе и в водных растворах кислот практически совпадают.¹⁵

Учитывая вышесказанное и сравнительную близость значений разных оценок $\log a_{H^+}$ (см. табл. 1 и 2), мы считаем, что в настоящее время в качестве рабочей шкалы $\log a_{H^+} = \bar{H}$ можно пользоваться средним значением из соответствующих оценок, приведенных в табл. 1 и 2. Легко заметить, что с ростом концентрации кислот растут также среднеквадратические отклонения от среднего значения $\log a_{H^+}$ (см. табл. 1 и 2). Однако этого и следовало бы ожидать: с ростом концентрации кислоты элиминирование сольватационных эффектов становится более сложной задачей.

В табл. 1 и 2 вычислены также значения активности гид-

роксоний-ионов $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$ в зависимости от концентрации H_2SO_4 и HClO_4 .

В работе Нейтса¹⁸ приведены значения $\bar{H}_y = \log a_{\text{H}^+}^{\text{ж}}$ для систем вода-сильная кислота, полученные на основе функции кислотности H_{GF} с учетом величин $f_{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+}/f_{\text{BH}^+}$ и f_{B} . Между значениями \bar{H} (табл. I и 2) \bar{H}_y существуют линейные зависимости:

$$\bar{H}_y = (0,07 \pm 0,09) + (1,06 \pm 0,02) \bar{H} \text{ (для } \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\bar{H}_y = (-0,14 \pm 0,10) + (1,02 \pm 0,02) \bar{H}; \text{ (для } \text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4).$$

Литература

1. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, "Мир", Москва, 345 (1972).
2. М. И. Винник, Успехи химии, 35, 1922 (1966).
3. R. H. Boyd in Solute - Solvent Interactions, Eds. J. F. Coetzee and C. D. Ritchie, Marcel Dekker, New York, 97 (1969).
4. M. Liler, Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid, Academic Press, London, New York, 26 (1971).
5. В. А. Пальм, Ю. Л. Халдна, И. А. Коппель, Реакц. способн. орган. соед. 10, 1029 (1973).
6. Ю. Л. Халдна, Реакц. способн. орган. соед. 5, 489 (1968).
7. K. Yates, H. Wai, G. Welch, R. A. McClelland, J. Am. Chem. Soc. 95, 418 (1973).
8. Т. К. Родима, Ю. Л. Халдна, В. А. Пальм, Реакц. способн. орг. соед., 8, 1165 (1971).
9. Т. К. Родима, Ю. Л. Халдна, Реакц. способн. орг. соед., 7, 391 (1970).
10. M. T. Reagan, J. Am. Chem. Soc., 91, 5506 (1969).
11. M. J. Cooke, N. L. Dassanayake, C. D. Johnson, A. R. Katritzky, T. W. Toone, J. Am. Chem. Soc., 97, 760 (1975).
12. N. C. Deno, Survey of Progress in Chemistry, Academic Press, New York, 2, 155 (1964).
13. J. Janata, G. Jansen, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1972.1656.

14. Ю.Ф. Рыбкин, Успехи химии, 44, 1345 (1975).
15. J.F. Wolf, P.G. Harch, R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 97, 2906 (1975).
16. W.F. Glauque, E.W. Horning, J.E. Kunzler, T.R. Rubin, J. Am. Chem. Soc., 82, 62 (1960).
17. R. Haase, K.H. Drücker, H.A. Klüppers, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 69, 97 (1965).
18. T.A. Modro, K. Yates, J. Janata, J. Am. Chem. Soc. 97, 1492 (1975).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ С ДИАРИЛМЕТИЛОЛЬНОЙ
ГРУППОЙXXII. КИНЕТИКА ЦИКЛИЗАЦИИ БЕНЗИЛАМИДОВ ДИАРИЛГЛИКОЛЕВЫХ
КИСЛОТ.

В.С.Шляев, Б.Б.Александров, А.В.Милютин.

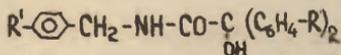
Пермский Государственный фармацевтический институт

Поступило 12 марта 1976 г.

В среде концентрированной серной кислоты изучена кинетика циклизации бензилами́дов диарилгликолевых кислот. Результаты сопоставлены с данными, полученными ранее при исследовании кинетики образования производных оксиндола из анилидов этих же кислот. Показано, что рассматриваемые реакционные серии резко изокинетичны.

В предыдущих сообщениях, посвящённых образованию 5-членных гетероциклов при действии серной кислоты на замещённые амиды диарилгликолевых кислот, были рассмотрены вопросы, связанные с влиянием на кинетику этой реакции заместителей в диарилметилольных группах ^I и природы заместителя при амидном азоте ^{2,3,4}.

Представляло интерес выяснить как проявляется влияние этих структурных изменений при образовании 6-членного цикла. С этой целью была изучена кинетика циклизации бензилами́дов диарилгликолевых кислот общей формулы:



R=H, R=CH₃(I); R=C₂H₅(II); R=изо-C₃H₇(III); R=F(IV); R=Cl(V); R=Br(VI) (I-я реакционная серия).

R'=N(CH₃)₂, R=CH₃(XXI); R=F(XXII); R=Cl(XXIII); R=Br(XXIV); R=H(XXV); R=CH₃O(XXVI) (3-я реакционная серия).

Экспериментальная часть.

Синтез и свойства соединений I-VI, XXI-XXVI приведены в ⁵. Для работы соединения I-VI, XXI-XXVI очищали многократной кристаллизацией (т.пл. в интервале 0,5° - 1°). Препаративный синтез продуктов циклизации проводили аналогично описанному в ⁶.

Кинетические исследования проводили для 10⁻³ мол растворов соединений I-VI, XXI-XXVI в системе (96% H₂SO₄ - H₂O) - CH₃COOH ⁷, содержащей 90% H₂SO₄. Оптическая плотность измерялась с помощью спектрофотометра СФ-4 с термостатированной кюветой, обеспечивающей постоянство заданных температур с точностью ±0,1°. Вычисление констант скорости реакции псевдопервого порядка производили по модифицированному методу Гуттенгейма ⁸. Активационные параметры рассчитывали по уравнению абсолютных скоростей реакции ⁹.

Обсуждение результатов

Как известно, продуктами циклизации бензиламидов диарилгликолевых кислот являются 4,4-диарил-3-оксо-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины ¹⁰. Препаративное проведение циклизации соединений I-VI, XXIII и XXV позволило убедиться, что реакция протекает только по этому направлению. В таблице I приведены полученные при этом соединения, их температуры плавления и результаты анализа.

Реакция имеет псевдопервый порядок по соединениям I-VI, XXI-XXV, что подтверждено линейностью зависимости в координатах D₁ - D₂, где D₁ и D₂ - измеренные оптические плотности, смещённые относительно друг друга на постоянный интервал времени ⁸. В таблице 2 приведены значения констант скоростей циклизации для соединений I-VI.

Анализ данных таблицы 2 показывает, что зависимость между строением соединений I-VI и скоростями реакции в этой реакционной серии проявляется несколько иначе, чем в ряду анилидов диарилгликолевых кислот ⁴. Так, например, константы скорости реакции соединений IV-VI, содержащих галогены, больше, чем I-III, имеющих в качестве

6-R'-4,4-диарил-3-оксо-1,2,3,4-тетрагидроиндолин

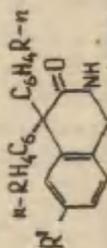


Таблица I

№ соед	R	R'	Выход в %	Т. пл. °C	Найде- но %N	Брутто- Формула	Вчис- лено %N
УП*	H	H	79	322-325 (диоксан)	4,12	C ₂₅ H ₂₅ N ₀	3,95
УШ*	CH ₃	H	98	222-224 (диоксан)	3,63	C ₂₇ H ₂₉ N ₀	3,75
IX	C ₂ H ₅	H	70	253-255 (дионован)	4,45	C ₂₁ H ₁₅ F ₂ N ₀	4,17
X	Изо-C ₃ H ₇	H	65	267-269 (диоксан)	8,00	C ₂₁ H ₁₅ Br ₂ N ₀	8,17
XI	F	H	94	215-217 (анетон)	7,81	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O	7,40
XII*	Cl	H	96	234-236 (этанол)		C ₂₁ H ₁₅ Cl ₂ N ₀	
XIII*	Br	H	95	240-242 (этанол)		C ₂₁ H ₁₅ Br ₂ N ₀	
XXVIII*	H	(CH ₃) ₂ N	96	233-235 (бензлин)		C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O	
XXIX*	Cl	(CH ₃) ₂ N	81	226-228 (бензлин)		C ₂₃ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ O	

Примечание: * В литературе приведены т.пл.: для УП - 324°; для УШ - 223-224° 10.

** Найдено %: X C-84,23; H-7,29. XII CI-19,05. XIII Br-85,21. XXVIII C-80,38; H-6,50. XXIX C-72,80; H-5,20. Вчислено: X C-84,55; H-7,57; XII CI-19,31. XIII Br-85,00. XXVIII C-80,49; H-6,42. XXIX C-72,85; H-5,28.

заместителей алкильные группы. В ряду же анилидов диарилгликолевых кислот соотношение констант обратное. Представляло интерес выяснить причины, отмеченных различий между константами скоростей циклизации соединений I-VI (I-я реакционная серия) и соответствующими анилидами диарилгликолевых кислот (2-я реакционная серия, соединения XIV-XX).

Константы скоростей циклизации бензилами́дов диарилгликолевых кислот

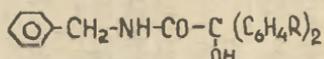


Таблица 2

№ соед	R	K 10 ⁴ сек ⁻¹		
		t = 4°	t = 14°	t = 20°
I*	CH ₃	24,8 ± 1,63	63,1 ± 0,94	100 ± 3,83
II	C ₂ H ₅	25,2 ± 0,99	70,8 ± 2,04	103 ± 7,72
III	изо-C ₃ H ₇	26,3 ± 1,33	68,9 ± 1,54	112 ± 12,37
IV	F	47,4 ± 0,97	100,0 ± 2,89	150 ± 9,23
V	Cl	66,1 ± 2,30	129,0 ± 4,45	162 ± 7,62
VI	Br	63,1 ± 0,91	126,0 ± 4,22	174 ± 8,94

Примечание: * I при 25° K=151 ± 7,27; при 30° K=168±11,98

Корреляции σ^- - IqK при трёх температурах выявили большую зависимость ρ^0 от температуры (таблица 3)

Параметры корреляции IqK- σ^- для I-й реакционной серии

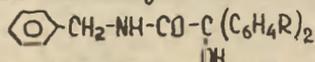


Таблица 3

T (°K)	ρ^0	Iq K	γ	δ
277	0,497	-2,191	0,995	0,017
287	0,375	-1,892	0,991	0,017
293	0,270	-1,918	0,990	0,013

Корреляции с константами заместителей σ и σ^+ дают почти такие же значения γ .

При условии выполнения изокINETического закона (ИЗ)

это обстоятельство может быть использовано для определения изокINETической температуры β из соотношения

$$\rho = f\left(\frac{1}{T}\right) \text{ II.}$$

Проверка ИЗ была проведена по методу Экснера, позволяющему использовать независимые экспериментальные величины - логарифмы констант скорости реакции соединений I-VI при двух температурах T_1 и T_2 (IgK_1 и IgK_2)^{I2}. Зависимость $IgK_2 = f(IgK_1)$ линейна с коэффициентом корреляции $r = 0,983$.

Кроме того для всех соединений I-VI исследовалась зависимость $IgK = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Соответствующие прямые попарно пересекались в интервале 14° , что так же может рассматриваться как свидетельство в пользу ИЗ^{I3}.

Менее надёжный критерий - линейность между величинами ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger - так же подтверждает существование ИЗ ($r = 0,999$)^{II}.

Вычисление изокINETической температуры (β) было выполнено несколькими путями: из зависимостей $\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$, $IgK_2 = f(IgK_1)$, $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$ II и методом попарных пересечений прямых в координатах $IgK - \frac{1}{T}$ ^{I3}. Полученные значения β соответственно равны 318° , $312^\circ \pm 11$, 300° и $313^\circ \pm 7^\circ K$, что можно считать удовлетворительным совпадением этих величин.

Достоверность того, что $\beta > T_2$ ($T_2 = 293^\circ K$) подтверждается значительным превышением разности $\frac{T_1}{T_2} - \alpha$ ($T_1 = 277^\circ K$) над S_x ^{II} (соответственно 0,43 и 0,04).

Небольшой интервал температур, при которых проводились измерения (I6^o), безусловно, влияет на достоверность полученных результатов и желательно было бы его расширить. Однако, реакция циклизации идёт с большими скоростями и уже при $t = 30^\circ$ появляются экспериментальные трудности, осложняющие измерения. При более высоких температурах их влияние настолько значительно, что достоверность результатов измерения становится сомнительной. Поэтому, хотя изокINETическая температура сравнительно мало отличается от температуры эксперимента ($\beta - T_2 \approx 19^\circ$), достичь и превысить её нам не удалось.

Были определены константы скоростей циклизации соединений XIV–XX при трёх температурах (таблица 4).

Константы скоростей циклизации анилидов диарилгликолевых кислот (2-я реакционная серия).

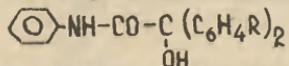


Таблица 4

№№ соед	R	K 10 ⁴ см ⁻¹		
		t = 14°	t = 20°	t = 30°
XIV	CH ₃	44,7 ± 9,2	84,37 ± 2,07	253,0 ± 1,82
XV	C ₂ H ₅	51,3 ± 7,8	103,0 ± 4,34	264,0 ± 13,8
XVI	изо-C ₃ H ₇	52,1 ± 9,3	101,0 ± 6,12	251,0 ± 10,2
XVII	F	43,5 ± 9,1	84,4 ± 5,25	189,2 ± 9,56
XVIII	Cl	45,5 ± 3,1	73,0 ± 5,12	200,0 ± 5,95
XIX	Br	49,0 ± 8,94	83,0 ± 7,05	210,0 ± 9,71
XX	OCH ₃		7,5 ± 0,82	16,5 ± 1,00

Сравнение констант скоростей циклизации показывает, что с ростом температуры у алкилзамещённых соединений XIV–XVI константы скорости становятся выше, чем у содержащих галогены (XVII–XIX). Это может быть результатом того, что температура эксперимента оказалась выше изокINETической I⁴.

Обработка экспериментальных данных описанными выше способами показала, что для второй реакционной серии ИЗ подтверждается только линейность в координатах $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ ($r = 0,992$), что при небольшом интервале температур ещё не может считаться критерием, безоговорочно подтверждающим ИЗ. Остальные способы обработки экспериментальных данных не позволяют с достаточной достоверностью сделать какой либо вывод. Так, точки на графике в координатах $\lg K_1 - \lg K_2$, вследствие малых различий в значениях констант скоростей, располагаются кучно и коэффициент корреляции имеет низкое значение. Такая ситуация может иметь место, если температуры эксперимента мало отличаются от β . На графике в координатах $\lg K - \frac{1}{T}$, хотя линии этой зависимости для со-

единений с алкильными группами (XIV-XVI) не пересекаются между собой, однако все они пересекаются с линиями соединений, содержащими в качестве заместителей галогены (XVII-XIX), в области, соответствующей $\beta = 289^\circ \text{K}$. Эта ориентировочная оценка значения β согласуется с величиной, определённой из температурной зависимости ρ° (таблица 5) ($\beta = 286^\circ \text{K}$).

Параметры корреляции $\sigma^\circ - \text{IqK}$ для 2-й реакционной серии анилидов диарилгликолевых кислот.

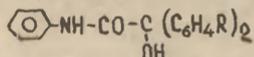


Таблица 5

$t^\circ \text{C}$	ρ°	Iq K	r	S
14	-0,011	-2,329	0,964	0,007
20	-0,057	-2,083	0,966	0,007
30	-0,106	-1,646	0,952	0,015

Соединение XX не включено в серию, так как на графике в координатах IqK - ρ° оно даёт линию независимую от остальных соединений и, кроме того, его точка сильно отклоняется от линии зависимостей IqK - σ° и $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$. В связи с этим вывод о корреляции IqK - σ° для реакционной серии анилидов диарилгликолевых кислот, основанный на данных только для одной температуры t следует признать ошибочным.

Однако, определение β из зависимости $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$ дало величину 356°K ($r = 0,992$, $S = 230 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$). Возможно такой разброс значений β обусловлен малым диапазоном изменений температур эксперимента. Во всяком случае выбор между этими значениями β можно сделать, учитывая зависимость $\sigma^\circ - \text{IqK}$.

Если $T_{\text{экспер}} < \beta$, то тогда неизбежно следует абсурдный вывод, что электронодонорные заместители повышают электрофильную реакционную способность карбониевого центра. Если же $T_{\text{экспер}} > \beta$, то отрицательные значения ρ° объясняются обращением влияния заместителей ¹⁴.

Интересно было изучить кинетику циклизации таких со-

единений, у которых в ароматическом кольце при амидном азоте находился бы сильный электроноакцепторный заместитель. С этой целью были исследованы соединения XXI-XXIV (3-я реакционная серия).

В условиях реакции циклизации диметиламиногруппа протонируясь превращается в группу $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$. Значения констант скоростей циклизации этих соединений при пяти температурах приведены в таблице 6.

Константы скоростей циклизации соединений XXI-XXIV

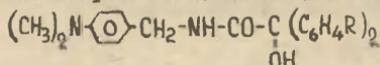


Таблица 6

№№ соед	R	K IO ⁴ сек ⁻¹				
		t = 20°	t = 30°	t = 40°	t = 50°	t = 60°
XXI	CH ₃	15,0±0,78	28,2±2,12	56,3±2,03	109,3±5,8	199±12,
XXII	F	2,34±0,21	6,76±0,54	20,9±0,35	61,6±3,6	174±10,8
XXIII	Cl	9,48±0,49	19,5±0,82	42,6±0,91	91,2±4,21	199±14,0
XXIV	Br	10,2±0,64	25,2±1,16	50,3±1,18	100,0±4,1	204±16,1

При сопоставлении значений констант скоростей I-й и 3-й серий при 20° видно, что несмотря на присутствие в кольце такого сильного электроноакцепторного заместителя как $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ -группы - константы скорости для соединений I и XXI, содержащих CH_3 -группы различаются только в 6,6 раза. Однако, различия в константах скоростей соединений, где заместителями являются атомы галогенов - Cl Br и F - более значительны (для соединений Уи XXIII, УI и XXIV в 17 раз, а для IY и XXII в 64 раза). Если в первой реакционной серии константа скорости циклизации соединения I только в 1,5-1,74 раза была меньше, чем соответствующие константы соединения IY-UI, то в 3-й реакционной серии порядок отношения между значениями констант изменяется на обратный: наибольшее значение константы скорости наблюдается у соединения XXI, содержащего в качестве заместителя CH_3 -группу. Такое явление могло быть следствием обращения характера влияния заместителей при проведении реакции выше изокINETической темпера-

туры I4.

С целью проверки наличия ИЗ и определения β была проведена обработка экспериментальных данных аналогично выполненной для I-й и 2-й реакционных серии. Она подтвердила наличие ИЗ и дала значения β по методу попарного пересечения линий зависимости $IgK = f(\frac{I}{T}) - 343 \pm 5$, по способу Пальма II 337 ± 5 , что является удовлетворительным совпадением этой величины, определённой разными способами обработки экспериментальных данных. Достоверность того, что $\beta > T_{\text{экспер.}}$ подтверждается тем, что значение $S_x = 0,018$ в 43 раза меньше разности $\frac{T_1}{T_2} - x$ ($x = 0,109$) II. Соблюдение в этой реакционной серии ИЗ даёт основание использовать для количественной оценки влияния заместителей уравнения Гаммета-Тафта.

Попытка использовать для корреляции с IgK различные шкалы значений констант заместителей ($\sigma, \sigma^+, \sigma^-, \sigma_R^o$) дала положительный результат только с последней шкалой. В таблице 7 приведены параметры корреляции $IgK - \sigma_R^o$ при разных температурах.

Параметры корреляции $\sigma_R^o - IgK$ для 3-й реакционной

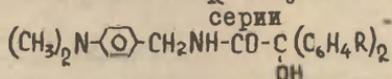


Таблица 7

T °K	ρ^o	Ig K	r	S
293	1,994	-2,239	0,997	0,024
303	1,545	-2,109	0,993	0,029
313	1,056	-1,942	0,992	0,021
323	0,599	-1,794	0,993	0,011
333	0,169	-1,650	0,963	0,007

Поскольку зависимость IgK_2 от IgK_1 линейна, была вычислена изокINETическая температура β из зависимости $\rho = f(\frac{I}{T})$. Она оказалась равной $337^\circ K$, что совпадает с её значениями, приведёнными выше.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все три реакционных серии являются резко изокинетичными и, вероятно, целесообразно дальнейшее изучение их кинетики в области изокинетической температуры и выше.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Пальму В.А. за рекомендации, сделанные им при редактировании статьи.

Литература

1. В.С.Шкляев, А.В.Милютин, Реакц.способн.орг.соедин., 8, 321 1970
2. В.С.Шкляев, А.З.Коблова, ЖОрХ, 6, 2545 1970
3. В.С.Шкляев, Ю.С.Чекрышкин, ЖОрХ, 7, 317 1971
4. В.С.Шкляев, А.В.Милютин, Реакц. способн.орг.соедин., 8, 321, 1971.
5. В.С.Шкляев, Б.Б.Александров, Химия и хим.технология, в печати.
6. П.А.Петлянин, В.С.Шкляев, ЖОХ, 23, 853 1953.
7. В.С.Шкляев, Ю.С.Чекрышкин, Ю.М.Чупина, ЖФХ, 45, 1867, 1969.
8. А.М.Полежаи, М.И.Баранов, Н.А.Лошадкин, С.М.Марков, ЖВХО, 10, 497, 1965
9. Н.М.Эмануэль, "Курс химической кинетики", Изд. Высшая школа, 1969, 65.
10. П.А.Петлянин, Н.Г.Панфёрова, ХГС, 1966, 734.
11. В.А.Пальм, "Основы количественной теории органических реакций", изд. Химия, 1967, 253.
12. O. Exner, Coll. Czech. chem. Comm., 29, 1094 (1964).
13. R.S. Petersen, J. Org. Chem., 29, 3133 (1964).
14. В.В.Синёв, О.Ф.Гинзбург, Э.И.Квят, Реакц.способн. орг.соедин., 2, 90, 1965.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БЕНЗОАТОВ
 IX ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ n - SO_3^- -ФЕНИЛБЕНЗОАТА
 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ВОДЕ

В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви

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

Поступило 22 марта 1976 г.

Исследована кинетика щелочного гидролиза n - SO_3^- -фенилбензоата в зависимости от концентрации нейтрального электролита (NaCl) при 15, 25, 50 и 85°C в воде. Обнаружен положительный солевой эффект

$[\Delta \lg k_\infty = (\lg k_\infty - \lg k_0) > 0]$. При больших концентрациях электролита константа скорости достигает некоторого предельного значения k_∞ . Приведены значения констант скорости k_0 , экстраполированных к нулевой концентрации электролита, а также величины k_∞ характерные для больших концентраций электролита. Исходя из констант скоростей второго порядка k_0 и k_∞ вычислены параметры уравнения Аррениуса $\lg A$ и E соответствующие эффективные значения постоянных σ^0 и σ^* для n - SO_3^- -фенила.

В предыдущих работах¹⁻¹² нами исследовалось влияние добавок нейтрального электролита (NaCl) на кинетику щелочного гидролиза как замещенных фенилтозилатов так и фенилбензоатов с различными заряженными заместителями. В большинстве исследованных случаев было установлено, что при больших концентрациях электролита константа скорости достигает некоторого предельного значения k_∞ . В некоторых случаях какой-либо зависимости константы скорости в исследованном интервале концентрации от добавок нейтрального электролита обнаружить не удалось.

Сопоставление данных о влиянии концентрации нейтрального электролита (NaCl) на кинетику щелочного гидролиза замещенных фенолбензоатов и фенолтозилатов позволило установить наличие некоторых формальных зависимостей между величинами, характеризующими солевой эффект ($\lg k_0$, $\lg k_\infty$ и $\Delta \lg k_\infty$)¹¹.

При исследовании кинетики щелочного гидролиза *o*- и *p*- SO_3^- -фенолтозилатов⁹ оказалось, что заметной зависимости бимолекулярной константы скорости от концентрации нейтрального электролита (NaCl) в промежутке от 0,004 до 4,5 М обнаружить не удалось. Исходя из этого был сделан вывод, что солевой эффект в случае щелочного гидролиза *o*- и *p*- SO_3^- -фенолтозилатов равен нулю т.е. $\Delta \lg k_\infty = 0$. Учитывая такой результат и линейную зависимость между величинами $\Delta \lg k_\infty$ щелочного гидролиза фенолтозилатов и $\Delta \lg k_\infty$ щелочного гидролиза фенолбензоатов в H_2O при 50°C в присутствии электролита NaCl ¹¹ для щелочного гидролиза *p*- SO_3^- -фенолбензоата в тех же условиях предсказывался отрицательный солевой эффект ($\Delta \lg k_\infty$)_{выч} = -0,30, обычно наблюдаемый лишь в случае реакций между разноименно заряженными ионами.

В связи с этим нами было предпринято исследование влияния добавок NaCl на кинетику щелочного гидролиза *p*- SO_3^- -фенолбензоата при 15, 25, 50 и 85°C в воде.

p- SO_3Na -фенолбензоат был получен в водном растворе щелочи, исходя из натриевой соли фенол-*p*-сульфоокси кислоты и хлористого бензоила. Найдено %: С 50,89, 50,58; Н 3,44, 3,31; О 28,73, 27,91. Вычислено %: С 52,00; Н 3,02; О 26,64.

Кинетические измерения проводились на спектрофотометре СФ-4А, по методике описанной ранее³. Измерения осуществлялись в псевдомономолекулярных условиях при большом избытке щелочи при $\lambda = 255$ нм. Исходное значение молярного коэффициента погашения $\epsilon_0 = 8800$ и изменение молярного коэффициента погашения в ходе реакции $\Delta \epsilon = 13000$ ($t = 25^\circ\text{C}$, концентрация бензоата $c_{\text{бенз}} = 2,56 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация NaOH $c_{\text{NaOH}} = 6,23 \cdot 10^{-3}$ М).

Константы скорости второго порядка k вычислялись путем деления констант скорости псевдомономолекулярной реакции

Таблица I

Константы скорости щелочного гидролиза
 $n\text{-SO}_3^-$ -фенилбензоата при 15 и 25°C

$10^2 \cdot c_{\text{NaOH}}$ М	c_{NaCl} М	$10 \cdot k^{\text{II}}$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$10^2 \cdot c_{\text{NaOH}}$ М	c_{NaCl} М	$10 \cdot k^{\text{II}}$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
15°C			25°C		
0,449	-	3,34(±0,10)	0,370	-	6,26(±0,10)
0,623	-	3,36(±0,12)	0,888	-	6,26(±0,16)
0,822	-	3,27(±0,19)	1,23	-	7,17(±0,17)
1,23	-	3,85(±0,12)			
1,85	-	4,33(±0,08)	1,49	-	7,69(±0,13)
2,47	-	4,46(±0,11)	2,47	-	7,68(±0,20)
1,85	0,091	4,82	1,49	0,136	9,70
1,85	0,131	5,41	1,49	0,210	9,70
1,85	0,166	4,93	1,49	0,338	9,33
1,85	0,354	5,60	1,49	0,391	9,66
2,47	0,352	5,73	1,49	0,525	9,77
1,23	0,520	5,57	1,49	1,67	10,1
1,23	0,678	5,51	1,49	2,37	9,33
1,23	0,939	5,46	1,49	3,34	9,07
1,23	1,068	5,54	1,49	5,52	10,07
1,85	1,69	5,41			
1,23	2,60	4,41			
1,23	3,33	5,15			
1,23	4,49	4,47			
1,23	5,34	4,08			
0,449	5,35	3,86			
1,23	5,94	3,82			
1,23	5,99	4,37			

II Константы скорости без добавок NaCl вычислены как арифметические средние из результатов трех измерений.

Таблица 2

Константы скорости щелочного гидролиза
 $n\text{-SO}_3^-$ - фенолбензоата при 50 и 85°C

$10^3 \cdot c_{\text{NaOH}}$ М	c_{NaCl} М	k^{\pm} $\text{М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$10^3 \cdot c_{\text{NaOH}}$	c_{NaCl}	k^{\pm} $\text{М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
50°C			85°C		
2,47	-	1,72(±0,10)	0,74	-	6,69(±0,40)
4,49	-	2,10(±0,03)	1,23	-	6,52(±0,35)
6,17	-	2,22(±0,20)	2,47	-	6,55(±0,40)
12,3	-	2,16(±0,03)		-	
24,7	-	2,61(±0,15)	0,987	0,0085	7,00
			0,987	0,0417	7,14
2,47	0,064	2,14	0,987	0,131	7,45
2,47	0,103	2,43	0,987	0,220	7,30
2,47	0,364	2,71	1,23	0,365	9,03
2,47	0,548	2,49	1,23	0,623	9,94
2,47	0,684	2,63	2,46	1,054	10,99
2,47	1,02	2,28	1,23	1,082	9,78
2,47	2,57	2,63	2,46	1,681	9,85
2,47	3,34	2,22	2,46	3,33	10,67
2,47	4,43	2,24	2,46	4,45	11,32
2,47	4,89	2,19	1,23	4,90	9,072
2,47	5,31	1,99	2,46	5,52	8,67
2,47	5,94	1,91	1,23	5,93	7,54

*Константы скорости без добавок NaCl вычислены как арифметические средние из результатов трех измерений.

на концентрацию щелочи. Величины k при различных концентрациях NaOH и NaCl при 15, 25, 50 и 85°C приведены в таблицах 1 и 2.

На рис. 1 приведена зависимость $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ для щелочного гидролиза $p\text{-SO}_3^-$ -фенилбензоата при различных температурах².

При малых концентрациях электролита константа скорости второго порядка возрастает с увеличением концентрации электролита, достигая при больших концентрациях некоторого предельного значения k_∞ . Нельзя не отметить, что при самых больших концентрациях NaCl ($c_{\text{NaCl}}=2\text{-}3\text{M}$) константа скорости снова начинает падать.

В таблице 3 приведены величины k_0 , вычисленные путем экстраполяции k в координатах $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ ($\sqrt{\mu} < 0,2$) к нулевой концентрации электролита ($\sqrt{\mu}=0$), величины предельных значений $k_\infty = k_{\text{max}}$, а также значения наклона φ зависимости $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ и активационные параметры E_0 , E_∞ , $\lg A_0$ и $\lg A_\infty$.

На рис. 2 приведена зависимость $\lg k$ от $1/T$.

В таблице 4 приведены значения постоянных δ^0 и δ_∞^0 для $p\text{-SO}_3^-$ -фенила, вычисленные исходя из соответствующих констант k_0 и k_∞ щелочного гидролиза $p\text{-SO}_3^-$ -фенилбензоата при 15, 25, 50 и 85°C. В целях сопоставления там же приведены величины δ^0 для $p\text{-SO}_3^-$ -фенила, вычисленные исходя из данных щелочного гидролиза фенилтозилатов. Поскольку в случае щелочного гидролиза $p\text{-SO}_3^-$ -фенилтозилата в исследованном промежутке электролита солевой эффект не был обнаружен, то в этом случае можно было вычислить лишь одно единственное значение δ^0 для $p\text{-SO}_3^-$ -фенила. При этом остается неизвестным, относится ли оно к свободному иону или ионной паре.

Сопоставление постоянных δ^0 для $p\text{-SO}_3^-$ -фенила найденных исходя из данных щелочного гидролиза фенилтозилатов,

²Как и в предыдущих работах, использование $\sqrt{\mu}$ в качестве абсциссы носит чисто условный характер и мы не придаем выбору именно этой координаты какого-либо физического содержания

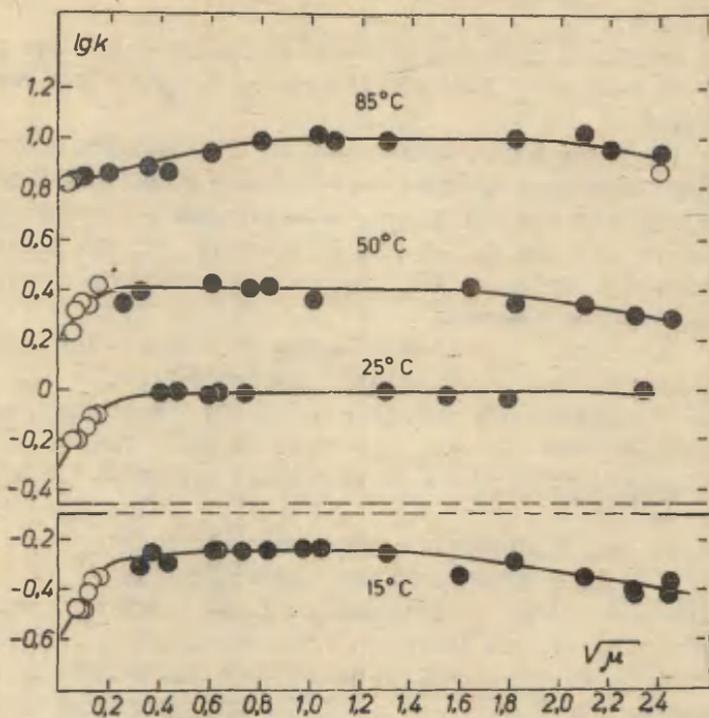


Рис. I. Зависимость $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ для щелочного гидролиза $n\text{-SO}_3^-$ фенолбензоата

- - без добавки NaCl
- - с добавкой NaCl

Таблица 3

Величины k_0 , k_{∞} (M^{-1} , $сек^{-1}$), ρ , E и lgA

	Температура $^{\circ}C$			
	15	25	50	85
k_0^*	0,250($\pm 0,015$)	0,532($\pm 0,40$)	1,61($\pm 0,11$)	6,52($\pm 0,09$)
$k_{\infty} = k_{max}$	0,555($\pm 0,004$)	0,964($\pm 0,010$)	2,55($\pm 0,08$)	10,42($\pm 0,27$)
ρ *	1,67 ($\pm 0,26$)	1,10 ($\pm 0,37$)	1,35($\pm 0,42$)	0,21($\pm 0,06$)

$E_0 = 9310(\pm 389)$ кал/моль; $lgA_0 = 6,50(\pm 0,27)$

$E_{\infty} = 8430(\pm 285)$ кал/моль; $lgA_{\infty} = 6,15(\pm 0,20)$

*Величины k_0 и ρ найдены исходя из линейной зависимости lgk от $\sqrt{\mu}$. Использовались значения k в интервале ионной силы $0 < \sqrt{\mu} < 0,2$. ρ — наклон указанной зависимости.

Таблица 4

Величины σ° и σ_{∞}° для $n-SO_3^-$ -фенила, найденные исходя из lgk щелочного гидролиза бензоатов и тозилатов

Температура $^{\circ}C$	Фенилбензоаты		Фенилтозилаты ^y
	σ°	σ_{∞}°	
15,0	0,005	0,375	
25,0	0,089	0,369	
50,0	-0,037	0,200	0,379
85,0	-0,047*	0,221*	0,358
	ср. = 0,0025		

*Использовались значения $lgk_{OH}^{\circ} = 0,85$ и $\rho_{M, \Pi} = 0,76$, найденные исходя из зависимостей lgk_{OH}° и $\rho_{M, \Pi}$ от $1/T$

и величины δ° и δ_{∞}° для $n\text{-SO}_3^-$ -фенила, вычисленных из данных щелочного гидролиза фенолбензоатов, говорят за то, что в случае щелочного гидролиза $n\text{-SO}_3^-$ -фенилтозилата были обнаружены только постоянные типа δ_{∞}° , характерные для ионных пар. Об этом же говорят значения δ° -константы для $n\text{-SO}_3^-$ -фенила, вычисленные исходя из pK_a $n\text{-SO}_3^-$ -сульфобензойной кислоты при различных концентрациях электролита¹³: $\delta^{\circ}=0,36$ ($\mu=0,1$), $\delta^{\circ}=0,19$, ($\mu=0,01$) и $\delta^{\circ}=0,09$ ($\mu=0,0001$). Из наших и указанных литературных данных видно, что значение δ° для $n\text{-SO}_3^-$ -фенила при бесконечном разбавлении, т.е. в чистой воде, приблизительно равно нулю. Отсутствие солевого эффекта в случае щелочного гидролиза $n\text{-SO}_3^-$ -фенилтозилата может быть понято, если допустить, что этот анион образует анионные пары с участием катионов Na^+ уже при самых низких исследованных концентрациях электролита.

Предположим, что значение δ° для $n\text{-SO}_3^-$ -фенила в чистой воде приблизительно равно нулю и что эта величина характеризует свободные ионы. Если теперь учесть значение δ° для ионных пар, т.е. δ_{∞}° для $n\text{-SO}_3^-$ -фенила, вычисленные исходя из данных кинетики щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов (при 50°C $\delta_{\infty}^{\circ}=0,379$), можно вычислить ожидаемую величину солевого эффекта $\Delta \lg k_{\infty}$ для щелочного гидролиза $n\text{-SO}_3^-$ -фенилтозилата (в присутствии электролитов NaOH и NaCl):

$$\Delta \lg k_{\infty} = \rho^{\circ} (\delta_{\infty}^{\circ} - \delta^{\circ})_{n\text{-SO}_3^-} = 0,65$$

где $\rho^{\circ}=1,715$ при 50°C для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов в воде⁶.

Если такой солевой эффект имеет место в реальности, то предельное значение константы скорости (k_{∞}) должно быть достигнуто при концентрациях NaOH или NaCl ниже $0,005$ моль/л. Другими словами, при указанной концентрации электролита весь реагент должен присутствовать в основном в форме ионных пар. Если это так, то следует допустить существование достаточно мощного, неэлектростатического по своей природе фактора, способствующего образованию ионных пар.

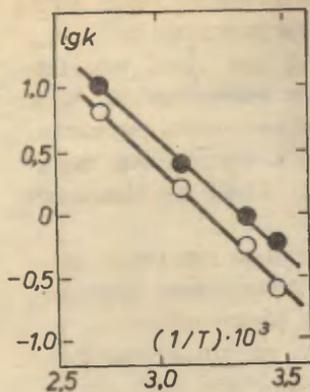


Рис. 2

Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для щелочного гидролиза $p\text{-SO}_3^-$ -фенилбензоата

- - значения k_0
- - значения k_{∞}

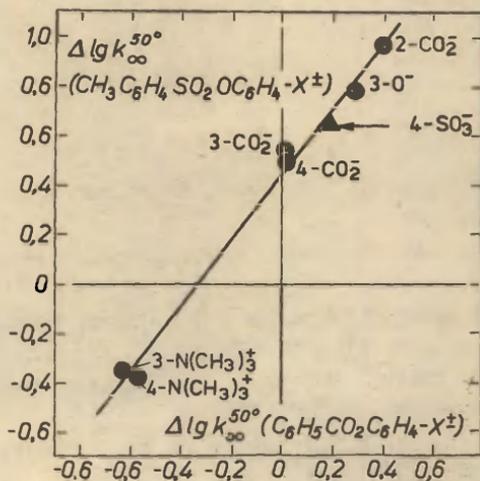


Рис. 3 Зависимость между величинами $\Delta \lg k_{\infty}^{50}$ щелочного гидролиза фенилтолуенсульфатов и $\Delta \lg k_{\infty}^{50}$ щелочного гидролиза фенилбензоатов в H_2O при 50°C измеренные в присутствии NaCl . Данные взяты из работы II.

Из рис. 3 видно, что в линейной зависимости между величинами $\Delta \lg k_{\infty}$ щелочного гидролиза фенилтозилатов и $\Delta \lg k_{\infty}$ щелочного гидролиза фенилбензоатов точка для $p\text{-SO}_3^-$ -заместителя также попадает на прямую для других заместителей, если использовать величину $\Delta \lg k_{\infty} = 0,20$ для щелочного гидролиза $p\text{-SO}_3^-$ -фенилбензоата (при 50°C , измерена в присутствии NaCl) и указанную вычисленную величину $\Delta \lg k_{\infty} = 0,65$ для щелочного гидролиза $p\text{-SO}_3^-$ -фенилтозилата.

Поскольку точные кинетические измерения при очень низких концентрациях NaOH и нейтрального электролита связаны, в случае щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов, с большими экспериментальными трудностями, то дополнительные данные, позволяющие судить об образовании ионных пар при низких концентрациях электролита, могут быть получены лишь с использованием кондуктометрической методики. Результаты соответствующих измерений рассматриваются в следующей публикации этой серии. ¹⁴

Л и т е р а т у р а

1. В.М.Маремьяэ, Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг. соедин., 8, 127 (1971).
2. В.М.Маремьяэ, В.А.Пальм, Реакц. способн.орг. соедин., 8, 591 (1971).
3. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремьяэ), В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 697 (1972).
4. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремьяэ), В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 871 (1972).
5. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, И.В.Тальвик, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 243 (1973).
6. В.М.Нуммерт (Маремьяэ), М.К.Уудам, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 863 (1973).
7. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, М.М.Карельсон, И.А. Коппель, Реакц.способн.орг.соедин., 10, 223 (1973).

8. В.М.Нуммерт, В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., II, 579 (1975).
9. В.М.Нуммерт, М.К.Уудам, Реакц. способн. орг. соедин., II, 599 (1975).
10. В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., II, 609 (1975).
11. В.М.Нуммерт, Реакц. способн. орг. соедине., II, 617 (1975).
12. В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., II, 911 (1975).
13. Hch. Zellinger, W. Büchler, C.Wittwer, Helv. Chim. Acta,
14. В.М. Нуммерт, Реакц. способн. орг. соедин., I3, 153 (1976).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ МОДЕЛИ
ОРБИТАЛЬНЫХ ЭНЕРГИЙ АТОМОВ

3. Оценка констант попарного экранирующего и неэкранирующего взаимодействия электронов для орбиталей второго слоя.

В. А. Пальм

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

Поступило 25 марта 1976 г.

Предложен метод расчета ионизационных потенциалов и сродств к электрону для гибридных валентных орбиталей элементов второго ряда. Исходя из модифицированной концепции орбитальных энергий (электроотрицательности) осуществлено разделение константы экранирования $2p$ -орбитали электронной конфигурацией $1s^2 2s^2$ на две составляющие, соответствующие константам экранирования $1s$ - и $2s$ -электронами. При этом использованы эмпирические значения полярностей связей Н-Р и С-Н, причем обе величины приводят к очень близким результатам.

Вычислены константы экранирующего и неэкранирующего межэлектронного взаимодействия для s -, p - и гибридных орбиталей второго электронного слоя, а также соответствующие значения орбитальных ионизационных потенциалов и сродства к электрону. Приведены вычисленные заряды атома водорода, связанного с sp^2 и sp -углеродом, sp^3 и sp^2 -азотом и sp^3 -кислородом.

Вычисленное значение полярности связи CF значительно отличается от экспериментального. В качестве попытки преодоления этого несоответствия, обсуждается возможная модификация концепции орбитальных энергий.

В двух предыдущих сообщениях^{1,2} этой серии была развита модель орбитальных энергий. Определены значения констант экранирующего и неэкранирующего межэлектронного взаимодействия, β_j и β_j , соответственно, для трех первых орбитальных слоев. Однако, для того, чтобы использовать уравнение¹, отражающее зависимость атомного заряда от величин β_j и β_j для орбиталей участвующих в образовании связей, необходимо знать значения этих параметров для валентных орбиталей соответствующих атомов в валентных состояниях. Эти величины не могут быть оценены непосредственно на основе экспериментальных данных, т.к. валентные состояния изолированных атомов не проявляются спектроскопически. Поэтому остается лишь путь введения некоторых дополнительных допущений.

Рассмотрим сначала, каков будет результат, если для атома фтора в молекуле HF допустить негибридную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z$, а также предположить, что за образование связи с атомом водорода ответственна $2p$ -орбиталь фтора.

Для величин атомного точечного заряда выведено следующее уравнение¹:

$$q_A = - \left[(I_A + E_A) - (I_B - E_B) \right] / \left[(I_A - E_A) - (I_B - E_B) \right], \quad (1)$$

где q_A - доля точечного заряда атома А, обусловленная полярностью связи между А и В, I и E - орбитальный ионизационный потенциал и сродство к электрону, соответственно³.

³ В работе Хьюхи¹⁰ приведено выражение, формально аналогичное уравнению (1) и отличающееся от последнего наличием коэффициента I/2. Это выражение выведено исходя из некорректно построенного исходного выражения для орбитальной энергии как функции от дробного заряда. Сущность отмеченной некорректности сводится, в принципе, к тому же, что и в случае подхода Хинзе и Каффе (см.¹). При параметризации слагаемого, пропорционального второй степени заряда, упущено из виду, что в случае заселенности рассматриваемой орбитали одним единственным электроном указанное слагаемое должно быть приравнено к нулю. В противном случае автоматически вводится отталкивание электрона "от самого себя".

При практических расчетах указанных коэффициент I/2 столь существенен, что при использовании выражения, данного Хьюхи, получаются результаты, качественно отличающиеся от сообщаемых в этой работе и приводящие к выводу о полной бесполезности модели орбитальных энергий с точки зрения какого-либо количественного приложения.

Исходя из значений $\sigma_{j(1)}$ и $\beta_{j(1)}$, приведенных в таблице 4 предыдущего сообщения², можно вычислить величину 1_F для $2p_z$ электрона атома фтора в упомянутой конфигурации. Она оказалась равной $21,10$ эв. (экспериментальная величина, соответствующая отрыву одного из электронов $2p_y^2$, равна $17,23$ эв.³). Используя добавочно экспериментальные величины $\epsilon_F = 3,45$; $1_H = 13,595$; $\epsilon_H = 0,754$ (данные из³), находим, что заряд, вычисленный в соответствии с уравнением (I), равен $q_F = -0,357$, что отвечает дипольному моменту $\mu_{HF} = 1,57 D_0$ (используя значение меядерного расстояния $1_{HF} = 0,917 \text{ \AA}$ ⁴). Экспериментальная величина равна $1,91 D^5$. Достаточная близость экспериментальной и расчетной величин может быть интерпретирована как факт, подтверждающий справедливость уравнения (I). Отсутствие полного согласия между этими величинами можно отнести за счет неточности допущений, принятых для электронной конфигурации атома фтора.

Дальше необходимо решить две проблемы. Во-первых, следует ввести некоторые постулаты, исходя из которых можно было бы оценить константы σ_j и β_j для гибридных орбиталей. И, во-вторых, величины констант межэлектронного взаимодействия $\sigma_{2p(1s^2)}$ и $\sigma_{2p(2s^2)}$ (в скобках указана экранирующая конфигурация) должны быть оценены по отдельности, хотя непосредственно может быть определено значение только их суммы². Подобная проблема разделения возникает, в принципе, и для соответствующих констант β .

В принципе могло бы существовать решение этой задачи, не требующее добавочной эмпирической параметризации. Такое положение имело бы место, если принцип экранирования оказался бы применимым в случае произвольной последовательности заполнения орбиталей электронами. Это означает, что уравнение²

$$I_j = (I_H/n^2)(z - \sigma_j)^2 - \beta_j z \quad (2)$$

было бы справедливо и в том случае, если j -й электрон не является самым внешним (принцип внешнего экранирования). В таком случае имело бы смысл говорить об экранировании $1s$ -электрона $2s$ -электроном и т.д.

Проблема реальной оправданности принципа внешнего экранирования может быть однозначно решена исходя из приведенных значений $\tilde{\sigma}_{j(1)}$ и закона сохранения энергии для многоэлектронных атомов и ионов. Выражая полную энергию как сумму I_j , относящихся к различным последовательностям заполнения орбиталей, можно получить уравнения, связывающие друг с другом константы различных аддитивных экранирующих и неэкранирующих межэлектронных взаимодействий. Например, для электронных конфигураций $1s2s$ и $1s^22s$ можно записать следующие уравнения:

$$I_H s^2 + (I_H/4)(s - \tilde{\sigma}_{2s(1s)})^2 - \beta_{2s(1s)} z - I_H s^2/4 + I_H(z - \tilde{\sigma}_{1s(2s)})^2 - \beta_{1s(2s)} z$$

$$I_H(s - \tilde{\sigma}'_{1s(1s)})^2 - \beta_{1s(1s)} z + (I_H/4)(z - 2\tilde{\sigma}_{2s(1s)})^2 - 2\beta_{2s(1s)} z = (I_H/4)(z - \tilde{\sigma}_{2s(1s)})^2 - \beta_{2s(1s)} z + I_H(z - \tilde{\sigma}_{1s(1s)} - \tilde{\sigma}'_{1s(2s)})^2 - (\beta_{1s(1s)} + \beta_{1s(2s)})z$$

Отсюда можно заключить, что:

$$\tilde{\sigma}'_{1s(2s)} = 0,5 \tilde{\sigma}_{2s(1s)} \quad \text{и} \quad \tilde{\sigma}'_{1s(1s)} = 0,5 \tilde{\sigma}_{2s(1s)}$$

Последнее уравнение нужно сравнить с реальным соотношением $\tilde{\sigma}_{1s(1s)}/\tilde{\sigma}_{2s(1s)} = 0,529/0,778 = 0,68$ (данные из 3). Отсутствие согласия между приведенными величинами очевидно.

Подобные результаты получены и для других комбинаций электронных конфигураций. Следовательно, принцип внешнего экранирования должен быть полностью отброшен и основанный на нем путь решения проблемы разделения параметров отпадает.

Остается только возможность введения добавочных допущений, позволяющих использовать для достижения преследуемой цели экспериментальные значения полярностей связей.

Поскольку концепция орбитальных энергий касается атомных орбиталей, валентные состояния должны рассматриваться с точки зрения модели гибридизации, а связь-образующие орбитали должны быть идентифицированы с гибридными.

Допустим, что величины σ_j и β_j гибридных орбиталей могут быть вычислены как взвешенные средние для соответствующих исходных s - и p -орбиталей. Что касается $2s$ -орбитали, то значение $\sigma_{2s(2p)}$ (внешнее экранирование) заменяется величиной $\sigma_{2p(2s)}$.

Например, для sp^3 гибридных орбиталей можно таким путем получить следующие выражения констант орбиталь-орбитального экранирования:

$$\sigma_{2sp^3(1s)} = 0,25\sigma_{2s(1s)} + 0,75\sigma_{2p(1s)}$$

$$\sigma_2[sp^3]_1(2[sp^3]_2) = 0,25\sigma_{2s(2s)} + 2 \times 0,25 \times 0,75\sigma_{2p(2s)} + 0,75^2\sigma_{2p_1(2p_2)}$$

$$\sigma_2[sp^3]_1(2[sp^3]_1) = 0,25\sigma_{2s(2s)} + 0,75\sigma_{2p_1(2p_1)}$$

Индексы 1 и 2 для гибридных и p -орбиталей использованы в целях различения взаимодействий двух электронов, занимающих одну и ту же или различные орбитали.

Выразив таким образом все $\sigma_{j(1)}$ и $\beta_{j(1)}$ для гибридных орбиталей через соответствующие константы для $2s$ - и $2p$ -орбиталей, получаем только одну неизвестную величину $\sigma_{2p(2s)}$, если $\sigma_{2p(1s^2)}$ выражена как разность между $\sigma_{2p(1s^2 2s^2)}$ и $\sigma_{2p(2s^2)}$ (следует иметь в виду, что из аддитивности вытекает: $\sigma_{2p(2s)} = 0,5\sigma_{2p(2s^2)}$ и т.д.).

Используя этот подход, величины I и E для sp - и sp^3 -гибридных орбиталей атома фтора можно выразить через известные величины $\sigma_{j(1)}$, $\beta_{j(1)}$ и $\sigma_{2p(2s)}$. Эти выражения могут быть подставлены в уравнение (I). Подставляя экспериментальные значения q_F для HF, остается только одна неизвестная величина — $\sigma_{2p(2s)}$.

Существует две возможности вычислить "экспериментальное" значение q_F . Наиболее простой путь — использовать значения дипольного момента и длину связи молекулы HF, полагая атомный диполь молекулы HF равным нулю. Не имеется основания, однако, вводить последнее допущение, если считать, что атом фтора находится в этой молекуле в гибридинзованном состоянии, так как центр тяжести заряда для неподеленной

электронной пары, занимающей гибридную орбиталь, обязательно не локализован на ядре. Следовательно, попытка оценить соответствующий атомный диполь представляется оправданной.

Нами показано, что для алканов и фторзамещенных метана, а также и для HF, энтальпии образования $\Delta H_{\text{O}}^{\circ}$ при 0°K совпадают с соответствующими внутримолекулярными электростатическими энергиями, вычисленных на основе модели точечных атомных зарядов^{5,6}. Если предположить, что величины q_{F} , оцененные на основании соответствующего дипольного момента, и величины $\Delta H_{\text{O}}^{\circ}$ несколько отличаются друг от друга не вследствие приближенности использованной электростатической модели^{5,6} или экспериментальных ошибок при определении дипольного момента и величины $\Delta H_{\text{O}}^{\circ}(\text{HF})$, то та разность может рассматриваться как отражение существования хотя и малого, но значимого атомного диполя для валентного состояния атома фтора.

Предполагая существование точечного атомного диполя (μ_{F}) для атома фтора, выражения для электростатической энергии $U_{\text{el}}(\text{HF})$ молекулы HF и дипольного момента μ_{HF} можно записать следующим образом:

$$U_{\text{el}}(\text{HF}) = 331 - q_{\text{F}}^2 / l_{\text{HF}} + q_{\text{F}} \mu_{\text{F}} / (4,81_{\text{HF}}^2) \text{ ккал/моль}$$

$$\mu_{\text{HF}} = 4,81_{\text{HF}} + \mu_{\text{F}}, \text{ D}$$

если q_{F} выражена в элементарных единицах заряда э.е.з., а l_{HF} - в Å.

Используя приведенные выше значения l_{HF} и μ_{HF} и полагая $U_{\text{el}} = \Delta H_{\text{O}}^{\circ} = -64,75$ ккал/моль (см.^{6,7}), получаем величины $q_{\text{F}} = 0,4265$ э.е.з. и $\mu_{\text{F}} = 0,0336$ D.

Для связи C-H стандартный атомный заряд водорода (если $q_{\text{C}} = -q_{\text{H}}$) равен $q_{\text{H}}(\text{CH}) = -0,0720$ э.е.з. (см.⁵).

Кроме того может быть использован атомный заряд фтора $q_{\text{F}}(\text{CF}) = 0,343$ э.е.з. (см.⁶) для связи CF. Эта величина вычислена без учета существования атомного диполя для F.

Результаты проверки уравнения (I) приведены в таблице I. Можно видеть, что использование полярностей связей HF и CH

Таблица I

Результаты оценки величины $\sigma_{2p(2s)}$ при помощи
уравнения (I) (см. текст).

Значение, подставленное в левую часть уравнения (I)	Гибридное состояние атома фто- ра	$\sigma_{2p(2s)}$ вчч.
$q_F(\text{HF}) = -0,4265$	sp	0,7032
	sp ³	0,6774
$q_H^{\circ}(\text{CH}) = -0,0720$	-	0,7005
$q_F^{\circ}(\text{CF}) = -0,345$	sp	0,7481
	sp ³	0,7869
$\frac{2 l_{\text{CF}}}{(l_{\text{CH}} + l_{\text{CF}})} q_F^{\circ}(\text{CF}) = -0,475$	sp	0,7081
	sp ³	0,6932

С другой стороны, использование стандартной полярности связи CF ведет к существенно отличному результату. Пока трудно как-то оценить причину этого разногласия. Однако, для дальнейшей проверки может быть предложена следующая рабочая гипотеза. Предположим, что в приведенном виде уравнения (I) применимо только в случае связей с атомом водорода. Для других связей А - В между атомами А и В следует использовать приведенную величину заряда ($q_{A(AB)}^{\circ}$). Последнюю следует вычислить путем умножения заряда на масштабный фактор длины связи, равный отношению длины связи l_{AB} к средней величине длин связей l_{AH} и l_{BH} :

$$q_{A(AB)}^{\circ} = \frac{l_{AB}}{l_{AH} + l_{BH}} q_{A(AB)}^{\circ} \quad (3)$$

Как видно из таблицы 1, использование приведенного значения заряда $q_{\text{F}}^{\circ}(\text{CF})$ приводит к величине $\tilde{G}_{2\text{p}}(2\text{s})$, весьма близкой к значениям, полученным исходя из полярностей связей HF и CH. Является ли такое совпадение случайным или нет, можно сказать лишь после получения дополнительной информации об эмпирических величинах стандартных полярностей других связей.

Средняя величина $\tilde{G}_{2\text{p}}(2\text{s})$, (основываясь на полярностях связей HF и CH) равна 0,7018. Исходя из этой величины можно вычислить аддитивные константы межэлектронного экранирующего взаимодействия для гибридных орбиталей второго электронного слоя. Полученные значения приведены в таблице 2 вместе с данными для 2s- и 2p-орбиталей. Эти константы могут быть использованы для расчета соответствующих орбитальных ионизационных потенциалов и средств к электрону, а также стандартных полярностей связей с атомом водорода, обозначенных через $q_{\text{H}}^{\circ}(\text{HE})$. Эти величины приведены в таблице 3.

Таблица 2

Константы межэлектронного экранирующего и неэкранирующего взаимодействия $\tilde{G}_{j(i)}$ и $\beta_{j(i)}$, соответственно, для s, p и гибридных орбиталей второго слоя.

Экранируемая орбиталь	Экранирующая орбиталь	$\tilde{G}_{j(i)}$	$\beta_{j(i)}$	Примечания
1	2	3	4	5
2s	1s	0,729	0,448	a, b
2s	2s	0,515	0,2495	a
2p ₁	2p ₂	0,6343	0,2495	a
2p ₁	2p ₁	0,8224	0,2495	a
2p	1s	0,7396	0,4442	c
2p	2s	0,7018	0,2495	c
2(sp)	1s	0,7344	0,4442	c
2(sp)	2p	0,6680	0,2495	c
2p	2(sp)	0,6680	0,2495	c
2(sp) ₁	2(sp) ₂	0,6380	0,2495	c

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
2(sp) ₁	2(sp) ₁	0,6682	0,2495	с
2(sp ²)	1s	0,7361	0,4442	с
2(sp ²)	2p	0,6568	0,2495	с
2p	2(sp ²)	0,6568	0,2495	с
2(sp ²) ₁	2(sp ²) ₂	0,6509	0,2495	с
2(sp ²) ₁	2(sp ²) ₁	0,7196	0,2495	с
2(sp ³)	1s	0,7370	0,4442	с
2(sp ³) ₁	2(sp ³) ₂	0,6521	0,2495	с
2(sp ³) ₁	2(sp ³) ₁	0,7453	0,2495	с

а) Из сообщения²; б) Вместо указанного в таблице 4 сообщения² ошибочного значения для величины $\sigma_{2s(1s)}^- = 0,7782 \pm 0,0024$, следует использовать величину $0,7290 \pm 0,0024$; в) Вычислено в этой работе.

Таблица 3

Вычисленные значения I, E и $q_{H(HE)}^0$ для валентных орбиталей элементов второго ряда.

Элемент	Гибридное состояние	Орбиталь ^а	Параметры в эВ		$q_{H(HE)}^0$
			I	E	
1	2	3	4	5	6
Li		2s	5,39 ^б	0,15 ^б	-0,490
	sp	sp	5,28	-0,90	-0,524
Be	sp	sp ²	7,60	-0,47	-0,345
B	sp ²	sp ²	9,86	-0,51	-0,215
C	sp ³	sp ³	12,576	-0,051	-0,0714
	sp ²	sp ²	12,566	0,262	-0,0603
		p	12,238	-1,217	-
	sp	sp	12,360	0,764	-0,0500
		p	12,238	-1,217	-

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6
N	sp ³	sp ³	15,674	4,034	0,0860
	sp ²	sp ²	15,645	1,424	0,1020
		p	15,197	-0,426	-
	sp	sp	15,707	2,218	-
		p	14,976	-0,584	-
O	sp ³	sp ³	19,095	2,443	0,244
	sp ²	sp ²	19,133	2,915	-
		p	18,457	0,667	-
	sp	sp	19,445	4,063	-
		p	17,964	0,299	-
F	sp	sp	22,100	5,096	0,4305

^a Имеются в виду p-орбитали, образующие \bar{J} -связи;

^б Экспериментальное значение³.

В приближении, не учитывающем влияния поляризуемостей связей, величины $q_{\text{H(NB)}}^{\text{O}}$, приведенные в таблице 3, позволяют вычислить вклады в дипольные моменты NH_3 и H_2O , обусловленные полярностью связей. Разности между экспериментальными и этими расчетными величинами можно рассматривать в качестве оценок атомных диполей. Полученные данные приведены в таблице 4.

Исходя из концепции электростатической внутримолекулярной энергии и не учитывая влияния полярностей связей, можно рассчитать величины $E_{\text{эл}}$ для гибридных орбиталей элементов второго периода как суммы энергий Кулоновского взаимодействия между точечными атомными зарядами и между зарядами атомов водорода и точечными атомными диполями элементов, как

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные дипольные моменты (μ_{BH_2}) и расчетные
 атомные диполи $\mu_{\text{a}}(\text{E})$, экспериментальные энthalпии образования при 0°K
 ($\Delta \text{H}_0^{\circ}(\text{E}, \text{эксп})$) и рассчитанные энthalпии образования валентного состояния
 $\Delta \text{H}_0^{\circ}(\text{E}), \text{внч} = \Delta \text{H}_0^{\circ}(\text{E}, \text{эксп}) - \Delta E_{\text{эл}}, \text{внч}$ для элементов второго периода.

Гидрид	μ_{BH_2}		$M_{\text{a}}(\text{E})$ внч.	$E_{\text{эл}}, \text{внч.}$		$\Delta \text{H}_0^{\circ}(\text{E}), \text{внч.}$	
	эксп.	D внч. ^а		ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль
LiH	6,0	3,76(в)	-49,9(в)	-33,7	-	-	-
		4,01(вв)		-57,1(вв)	-58,8 ^г	-	
BH ₂	0	0	0	-116,0 ^б	-	-	-
BH ₃	0	0	0	-93,3 ^в	18,9	+112,2	(+2,2)
CH ₄	0	0	0	(-18,8)	-16,56	+1,2	
NH ₃	1,48	0,47	1,01	-10,6	-9,4	+1,8	
H ₂ O	1,846	1,373	0,473	-59,0	-57,1	+1,8	
HF	1,91	(1,89)	(0,02)	(-66,1)	-64,75	(+1,3)	

^а Длины связей и валентные углы взяты из справочника⁷; ^б Длина связи вычислена как среднее арифметическое из данных для связей B-H и LiH; ^в Длина концевой связи B-H в диборане; ^г Вычислено исходя из экспериментальной энthalпии образования валентного состояния $\Delta \text{H}_0^{\circ}(\text{Li}) = 0,5 \Delta \text{H}_0^{\circ}(\text{Li}_2) = 50,4$ ккал/моль⁷.

это было сделано в случае молекулы HF . Полученные при этом результаты также приведены в таблице 4.

Непосредственное сравнение этих данных с соответствующими значениями ΔH_0° не обязательно правомочно, поскольку для всех элементов второго периода, за исключением углерода и фтора, валентные состояния в их гидридах скорее всего отличаются от таковых для элементов в стандартных состояниях. Соответствующая эмпирическая поправка может быть учтена только в случае лития, так как известна энтальпия образования $\text{Li}_2(\text{g})$ и естественно принять то же самое валентное состояние для Li в LiH и Li_2 . Для Be , B , N и O остается только возможность оценить энтальпии образования валентного состояния, определенные как разности между экспериментальными ΔH_0° и расчетными $E_{\text{эл}}$ величинами. Результаты приведены в таблице 4. Как видно из последней, вычисленная величина $\mu_{\text{H}}^\circ(\text{LiH})$ дает заметно меньшее значение дипольного момента, чем вычисленные исходя из Штарк-эффекта и данных микроволновой спектроскопии. Тем не менее, расчетная величина $\mu_{\text{H}}^\circ(\text{LiH})$ приводит к хорошему согласию между величиной $E_{\text{эл}}(\text{LiH})$ и экспериментальным значением ΔH_0° , пересчитанным на стандартное состояние лития в виде $\text{Li}_2(\text{r})$.

Г2.

Не следует заключать на этом основании, что экспериментальная величина $\mu_{\text{H}}(\text{LiH})$, полученная с помощью двух независимых экспериментальных методик, переоценена, но нет причин также не принимать во внимание экспериментальное значение энтальпии образования.

Результаты, полученные для NH_3 и H_2O , оказываются на удивление обнадеживающими. Величинами энтальпий образования валентных состояний $\text{N}_{\text{сп}}^3$ и $\text{O}_{\text{сп}}^3$ можно пренебречь. Значения, полученные для $\text{C}_{\text{сп}}^3$ и $\text{F}_{\text{сп}}$ имеют тот же порядок величин, хотя для последних истинное значение $\Delta H_0^\circ(\text{E})$ равно нулю^{5,6}. Поскольку в этой работе мы пренебрегали влиянием поляризуемостей связей, нет оснований считать величины рассматриваемых параметров для $\text{N}_{\text{сп}}^3$ и $\text{O}_{\text{сп}}^3$ отличимыми от нуля.

Конечно, существуют некоторые дополнительные возможности для интерпретации величин, приведенных в таблице 3. Здесь мы, однако, ограничимся лишь двумя замечаниями. Во-первых, последовательность значений $\chi_{\text{H}}^{\circ}(\text{CH})$, относящаяся к гибридным состояниям атома углерода, согласуется с широко распространенной точкой зрения о том, что гибридная орбиталь становится более электроотрицательной при увеличении ее s -характера.

Кроме того, следует упомянуть, что вычисленное значение $\chi_{\text{H}}^{\circ}(\text{HO})$ для sp^3 -атома кислорода практически не отличается от величины, использованной Карельсоном и автором настоящей работы для количественной интерпретации энтальпии сублимации льда⁹.

Дальнейшая проверка концепции орбитальных энергий станет возможной после того, как появятся дополнительные эмпирические данные о стандартных полярностях связей. Работа в этом направлении продолжается.

Автор признателен Л.А.Май за обращение его внимания к указанной формальной аналогии между уравнениями (I) и приведенными в работе Хьюхи.

Л и т е р а т у р а .

1. В.А.Палъм, Реакц.способн.орган.соедин., I2, №2(44), 461 (1975).
2. В.А.Палъм, А.А.Линнтам, Реакц.способн.орган.соедин., I2, №2(44), 467 (1975).
3. Л.В.Гурвич, Т.В.Карачевцев, В.Н.Кондратьев и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, "Наука", М., 1974.
4. Справочник химика, Изд. 2, т. I, Л.-М., ГНТИХЛ, 1962.
5. В.А.Палъм, Н.А.Палъм, Реакц.способн.орган.соедин., I0, №2(36), 391 (1973).
6. В.А.Палъм, Реакц.способн.орган.соедин., I0, №2(36), 413 (1973).
7. М.Х.Карапетьянц, М.Л.Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических соединений, "Химия", М., 1968.

8. О.А.Осипов, В.И.Минкин, А.Д.Гарновский, Справочник по дипольным моментам, изд. 3, "Высшая школа", М., 1971.
9. М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., II, №3(41), 675 (1975).
10. J.E.Huheey, J.Phys.Chem., 69, 3284 (1965).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ МОДЕЛИ
ОРИТАЛЬНЫХ ЭНЕРГИЙ АТОМОВ

4. Энергетически точный базис для квантово-химических расчетов и возможная процедура последних.

В. А. Пальм

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

Поступило 30 марта 1976 г.

Исходя из развитой^{I-3} модели орбитальных энергий атомов показано, что полученное для орбитальных энергий выражение поддается простой интерпретации исходя из теории водородоподобного атома, включая потенциалы неэкранирующего межэлектронного взаимодействия в соответствующие одноэлектронные гамильтонианы. В связи с этим предложен новый базис для вычислений методом МО ЛКАО и сопряженный с этим базисом набор потенциалов неэкранирующего взаимодействия электронов. Обсуждается принципиальная сторона возможных квантово-химических расчетов с использованием этого базиса.

В предыдущих сообщениях этой серии была рассмотрена возможность развития и использования модели, основанной на понятии об орбитальных энергиях атомов^{I-3}. В том числе было показано, что ионизационные потенциалы атомов и ионов с большой точностью описываются уравнением типа

$$I_j = (I_H/n_j^2)(z - \sigma_j)^2 - w_{j,z}, \quad (1)$$

в котором σ_j представляет константу экранирования данного (j -го) электрона всеми другими, внутренними или равноценными ему электронами, а через $w_{j,z}$ обозначен потенциал неэкранирующего взаимодействия указанных электронов с j -ым². Величина $w_{j,z}$ может быть, в случае первых трех электронных слоев, с большой точностью аппроксимирована произведением $\beta_{j,z}$ константы неэкранирующего взаимодействия β_j на заряд ядра. Учет хотя и небольшого но статистически значимого члена, пропорционального квадрату заряда ядра, приводит к некоторому дополнительному повышению точности описания ионизационных потенциалов². С точки зрения проблем, составляющих предмет настоящего сообщения, принятие конкретной формы для потенциала $w_{j,z}$ представляет собой отдельную, независимую задачу, которая может быть решена несколькими, альтернативными способами. Выбор между последними определяет конкретные численные значения исходных параметров, не влияя при этом на принципиальную сторону дела. Важно отметить лишь то, что в любом случае $w_{j,z}$ представляет однозначную функцию от электронной конфигурации и заряда ядра, причем множитель перед первой степенью последнего обладает свойством аддитивности также, как и величина константы экранирования, поскольку та и другая могут рассматриваться в качестве сумм соответствующих констант межэлектронного взаимодействия². Что касается множителя перед второй степенью z , то для нее, по-видимому, соблюдаются еще более простые закономерности. Например, можно принять, что для орбиталей второго электронного слоя эта величина остается в первом приближении постоянной².

Уравнение (I) представляет собой выражение для энергии очередного добавляемого электрона в поле атомного ядра и всех других электронов, размещенных на своих орбиталях до этого в соответствии с требованием минимума энергии (принцип построения). Согласно определению, в одноэлектронном приближении эта энергия должна равняться собственному значению оператора Гамильтона при воздействии последнего на волновую функцию для j -го электрона. При этом нетрудно заметить, что первое слагаемое в правой части этого уравнения в точности

равно энергии водородоподобного атома с зарядом ядра, равным $(z - \sigma_j)$, при занятии орбитали с главным квантовым числом n_j . Второй член представляет потенциал, не зависящий от координат j -го электрона, то есть — величину типа потенциала Хартри-Фока (применительно к атомам). Последняя может быть включена в качестве простого слагаемого в гамильтониан, в остальном представляющий собой оператор Гамильтона H^0 для водородоподобного атома. Следовательно, в качестве собственной функции этого оператора выступает волновая функция $\psi^0(z, j)$ для водородоподобного атома с зарядом ядра, равным $(z - \sigma_j)$. При этом оказывается, что для этой одноэлектронной волновой функции физически значимо лишь одно собственное значение, соответствующее величине n_j главного квантового числа, отвечающей данным значениям σ_j и $w_{j,z}$. Другими словами, эта волновая функция описывает распределение вероятности электрона только применительно к одной конкретно взятой атомной орбитали, к которой привязаны величины σ_j и $w_{j,z}$. Из этого следует вывод, что одноэлектронным волновым функциям для многоэлектронных атомов соответствует не энергетический спектр, а лишь одно единственное собственное значение энергий.

Сказанное означает, что соблюдение уравнения (I) дает в наше распоряжение как наиболее точные, с точки зрения вычисляемых энергий, одноэлектронные волновые функции для многоэлектронных атомов, так и значения потенциальной энергии соответствующих электронов в поле всех остальных электронов, размещенных до этого в соответствии с принципом построения. Одновременно дается зависимость этого потенциала от величины заряда ядра в то время, как константа экранирования σ_j , в соответствии со своей физической сущностью, от заряда ядра не зависит и одноэлектронная водородоподобная волновая функция может быть записана в общем виде так, что заряд ядра включен в нее в качестве переменной.

Сказанное означает, что соблюдение для разных электронных конфигураций уравнения (I) дает нам в руки наиболее точные и статистически проверенные решения одноэлектронных задач для многоэлектронных атомов, в результате чего известны

как потенциалы $W_{j,z}$, так и аналитическая форма одно-электронных волновых функций. В то же время отпадает необходимость делать для атомов какие-либо вычисления методом ССП, с последующей аналитической аппроксимацией полученных таким образом волновых функций.

Отметим еще одну особенность уравнения (1). Исходя из аддитивности² величин \tilde{G}_j , оно может быть переписано в виде:

$$I_j = (I_H/n^2)(z - \sum_{i=1}^{j-1} \tilde{G}_{j(i)})^2 - W_{j,z}, \quad (2)$$

где $\tilde{G}_{j(i)}$ - константа экранирования j -го электрона i -ым. Легко видеть, что из этой суммы может быть выделено произвольное число слагаемых, начиная с некоторого значения $i = \nu$, с последующим возведением в квадрат и выделением части экранирующего влияния с тем, чтобы включить его в величину потенциала:

$$\begin{aligned} I_j &= (I_H/n_j^2)(z - \sum_{i=1}^{\nu-1} \tilde{G}_{j(i)} - \sum_{i=\nu}^{j-1} \tilde{G}_{j(i)})^2 - W_{j,z} = \\ &= (I_H/n_j^2)(z - \sum_{i=1}^{\nu-1} \tilde{G}_{j(i)})^2 - (2I_H/n_j)(\sum_{i=\nu}^{j-1} \tilde{G}_{j(i)})z + \\ &\quad + (I_H/n_j)(\sum_{i=\nu}^{j-1} \tilde{G}_{j(i)})^2 - W_{j,z} \end{aligned} \quad (3)$$

или

$$I_j = (I_H/n_j)^2(z - \sum_{i=1}^{\nu-1} \tilde{G}_{j(i)})^2 - W_{\nu,j,z} \quad (4)$$

где через $W_{\nu,j,z}$ обозначена сумма последних трех слагаемых в правой части уравнения (3).

Нетрудно заметить, что уравнение (2) представляет собой частный случай уравнения (4), когда $\nu = j$. В то же время, все соображения, высказанные относительно первого, сохраняют свою силу также и в случае последнего. Следовательно, для каждого I_j существует j представлений типа (4), для которых $\nu = 1, 2, \dots, j-1$. Каждое из этих представлений характеризуется определенным распределением суммарного взаимодействия j -го электрона со всеми остальными между экра-

нирующим влиянием и потенциалом типа Хартри-Фока, уточняемым значением v . Каждому из них соответствует своя водородоподобная одноэлектронная волновая функция $\psi^0(v, j, z)$ отличающаяся своим специфическим значением константы экра-

$$\text{нирования } G_{j,v} = \sum_{i=1}^{v-1} G_{j(i)}.$$

В целом многоэлектронный атом или ион описывается адекватно, с точки зрения ее энергии, следующим набором волновых уравнений:

$$(H_{v,j,z}^0 + W_{v,j,z}) \psi^0(v, j, z) = E_{v,j,z} \psi^0(v, j, z) \quad (5)$$

$$v = 0, 1, \dots, j-1$$

$$j = 1, 2, \dots, N$$

или

$$H_{v,j,z} \psi^0(v, j, z) = E_{v,j,z} \psi^0(v, j, z) \quad (6)$$

Через $H_{v,j,z}^0$ и $H_{v,j,z}$ обозначены операторы Гамильтона для водородоподобного атома с эффективным зарядом ядра, рав-

ным $z - \sum_{i=1}^{v-1} G_{j(i)}$, и для j -го электрона в соответствующем

многоэлектронном атоме, при данном распределении взаимодействия с остальными электронами между экранированием и потенциалом неэкранирующего взаимодействия, определяемым значением v ; $E_{v,j,z}$ представляет допустимое собственное значение энергии, численно равное энергии водородоподобного атома с указанным значением эффективного заряда ядра и при равенстве главного квантового числа величине n_j .

Во избежание недоразумений, подчеркнем, что уравнения (3)-(6) не претендуют на роль самостоятельного квантово-механического описания многоэлектронных атомов, поскольку их непосредственные приложения целиком определяются конкретными численными значениями входящих в них эмпирических параметров $G_{j(i)}$ и $\beta_{j(i)}$. В этом смысле они лишь представляют перевод на язык квантовой механики информации, содержащейся в уравнении (2), или квантово-механическое толкование факта соблюдения этого уравнения.

В то же время можно попытаться использовать то обстоятельство, что таким образом получаются наилучшие, с энергетической точки зрения, одноэлектронные гамильтонианы и волновые функции для большого набора атомных орбиталей. Эти волновые функции могут быть использованы в качестве базиса при составлении одноэлектронных волновых функций для молекулярных орбиталей, в рамках метода МО ЛКАО, в том числе и без дополнительной параметризации с привлечением экспериментальных характеристик молекул. При этом, поскольку известны отдельные аддитивные составляющие $\epsilon_{j(i)}$ и $\beta_{j(i)}$, в пределах взаимодействия электронов "около" одного и того же атома, легко учесть влияние нецелочисленной заселенности отдельных атомных орбиталей.

Волновая функция ψ_u для u -го электрона (одноэлектронная МО), размещаемого у данной системе атомных ядер[‡], отыскивается в виде линейной комбинации АО:

$$\psi_u = \sum_{k=1}^n c_{k,j,u} \psi^0(v,j,z,k) \quad (7)$$

где k — индекс атома, j -ый по порядку (в соответствии с принципом построения) электрон которого считается участвующим в МО для u -го электрона молекулы. Очевидно, что возможные значения j и z определяются значением k , что, ради простоты записи, в уравнении (7) в явном виде не отображено. Через $c_{k,j,u}$ обозначен вариационный коэффициент.

Гамильтониан для указанного u -го электрона имеет следующий вид:

$$H_u = \sum_{k=1}^n (H_{v,j,z,k}^0 + d_{k,j,u}^2 W_{v,j,z,k}) \quad (8)$$

[‡] В данном случае рассматривают не очередную МО а именно очередной электрон, поскольку величины ϵ_j и β_j зависят от степени заселенности соответствующего АО, будучи разными для первого и второго электронов, размещаемых в ней.

Очевидно, что ничто не препятствует добавить к суммированию по значениям k также суммирование по всевозможным значениям j и даже по значениям v .

В целях удовлетворения требования антисимметричности волновых функций, каждая АО должна быть представлена в таком виде, чтобы на ней могли бы быть размещены два неразличимых электрона. Этого можно достичь, выбирая для обоих этих электронов одно и то же значение v в уравнениях (5)–(8). В таком случае величины константы экранирования и, следовательно, также волновые функции для этих электронов будут одни и те же, а их взаимодействие полностью войдет в величину $W_{v,j,z,k}$, через соответствующие значения $\sigma_{j(j-1)}$ и $\beta_{j(j-1)}$. Согласно логике принципа построения, указанные слагаемые для отдельных составных АО должны отсутствовать при записи выражения для очередного МО ЛКАО, при условии размещения на последней первого электрона, но они должны быть учтены, когда на эту МО размещается второй электрон.

При конкретной записи функций $\psi^0(v,j,z,k)$ и потенциалов $W_{v,j,z,k}$ следует учесть также заселенности отдельных АО. Это может быть осуществлено путем использования следующих эффективных значений $\sigma_{j(i)}^*$ и $\beta_{j(i)}^*$:

$$\sigma_{j(i)}^* = \left(\sum_{t=1}^n c_{k,i,t}^2 \right) \sigma_{j(i)} \quad (9)$$

$$\beta_{j(i)}^* = \left(\sum_{t=1}^n c_{k,i,t}^2 \right) \beta_{j(i)} \quad (10)$$

где через t обозначен индекс одноэлектронной МО, в котором может участвовать данная экранирующая АО. Естественно, что наиболее строго осуществить суммирование по всевозможным значениям t .

При записи обычной вариационной задачи с использованием указанных одноэлектронных гамильтонианов и МО ЛКАО, варьируемые коэффициенты c могут оставаться искомыми величинами только в выражении (7) перед соответствующими АО. В то же время при записи конкретного вида последних (то есть, функций $\psi^0(v,j,z,k)$), а также потенциалов $W_{v,j,z,k}$,

необходимо подставить конкретные численные значения $\sigma_{j(i)}^*$ и $\beta_{j(i)}^*$, следовательно, и $\alpha_{k,i,t}$ в выражения (9) и (10). Этим диктуется следующая процедура вычислений.

Сначала следует задаться неким исходным набором значений коэффициентов $C_{k,i,t}$. Исходя из этого уточняются конкретные выражения для $\psi^0(v,j,z,k)$ и $W_{v,j,z,k}$, после чего формулируется вариационная задача в нулевом приближении². В действительности эта задача распадается на n независимых вариационных задач — по числу электронов в данной молекуле. В результате решения последних находится некий набор значений коэффициентов $C_{k,i,n}(C_{k,i,t})$, которые снова подставляются в $\psi^0(v,j,z,k)$ и $W_{v,j,z,k}$ и решается очередной набор вариационных задач. Затем всю процедуру следует повторить и продолжать вычисления в соответствии с принципом самосогласования, пока не будет получен окончательный набор значений коэффициентов $C_{k,i,u}$, который может быть использован в целях расчета энергий отдельных одноэлектронных МО и соответствующего общего энергетического уровня молекулы.

Во всех остальных деталях предлагаемая вычислительная процедура сводится к уже известным приемам квантово-химических расчетов.

Ясно, что существенное значение при реализации вычислений по описанной схеме могут иметь используемые конкретные численные значения постоянных $\sigma_{j(i)}$ и $\beta_{j(i)}$. Как уже было показано^{2,3}, абсолютно однозначный путь для определения последних отсутствует, поскольку при вычислении этих эм-

²В качестве такого приближения может быть избрана, например, модель с локализованными связями, располагая электроны, не принимающие, согласно этой модели, участия в связеобразовании, на атомных орбиталях и принимая величины $C_{k,i,t}$ для них равными единице в случае одной из атомных орбиталей, и нулю — в случае всех остальных. Для электронов, предположительно участвующих в связеобразовании, значения коэффициентов для двух АО, образующих данную связь, можно приравнять $C_{k,i,t} = 1/\sqrt{2}$, а для всех остальных АО — принять нулевые значения.

ирически определяемых постоянных могут использоваться несколько различающиеся процедуры статистической обработки данных. Кроме того, значения некоторых из указанных величин зависят от того, каким образом решается проблема разделения на аддитивные составляющие величин типа $\sigma_{2p}(1s^2, 2s^2)^3$. В связи с этим исследование разных возможных путей для осуществления исходной параметризации в рамках применимости уравнения (2) будет нами продолжено.

Существенной особенностью предлагаемой вычислительной процедуры является полный учет корреляционных взаимодействий между электронами, уточняемый в ходе каждого очередного шага самосогласования, путем подстановки нового набора значений $C_{k,i,t}$ в АО и в потенциалы неэкранирующего взаимодействия. Поскольку такой путь учета взаимодействия электронов не связан с расширением базиса за счет незанятых АО, то он не сопряжен также и с дополнительным усложнением формулировки вариационной задачи и связанным с этим ростом объема вычислительной работы.

Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность М.М.Карельсону за критическое обсуждение рукописи настоящей работы и сделанные при этом ценные замечания и предложения.

Л и т е р а т у р а .

1. В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., I2, №2(44), 461 (1975).
2. В.А.Пальм, А.А.Линнтам, Реакц. способн. орган. соедин., I2, №2(44), 467 (1975).
3. В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., I3, №1(45), 117 (1976).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ
НА РЕАКЦИЮ АЦЕТИЛЕНА С ФЕНИЛМАГНИЙБРОМИДОМ

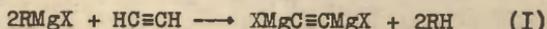
В. Пяллин, А. Ляэне, У. Таммару, А. Туулметс

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

Поступило 26 марта 1976 г.

Изучена скорость поглощения ацетилена эфирным раствором бромистого фенилмагния при 0°C в присутствии каталитических количеств аминов и других оснований. Найдено, что вторичные и алифатические третичные амины существенно ускоряют образование димагнийдибромацетилена. Логарифм каталитической константы третичных аминов и других оснований линейно зависит от основности катализатора. Полученные в этой работе литературные данные о влиянии триэтиламина на скорость реакций магнийорганических соединений с ацетиленовыми соединениями обсуждены исходя из концепции об эффективных основности и кислотности реагентов.

Димагнийдибромацетилен (комплекс Иодича) является важным реагентом при синтезе ацетиленовых соединений^I. Димагнийдибромацетилен получают насыщением реактива Гриньяра ацетиленом по схеме



Для приготовления комплекса Иодича из ацетилена и бромистого этилмагния в среде диэтилового эфира требуется около 20 часов^{1,2}, а из бромистого фенилмагния 40-60 часов.

Известно^{3,4}, что добавки третичных аминов заметно ускоряют реакции алкилмагнийгалогенидов с I-гексином. Каталитические количества первичных и вторичных аминов сильно ускоряют образование $\text{LiAl}(\text{C}\equiv\text{CR})_4$ в реакции LiAlH_4 с ацетиленом и алкилацетиленами⁵⁻⁷. Вышеизложенные факты позволяют предположить, что добавки аминов должны ускорять также реакцию ацетилена с реактивами Гриньяра. Действительно, Пяллин и Ляэне обнаружили⁸ весьма сильное каталитическое влияние диэтил- и триэтиламиноа на поглощение ацетилена в эфирном растворе фенилмагнийбромидом.

В настоящем сообщении излагаются результаты изучения влияния добавок различных аминов и других органических оснований на скорость реакции ацетилена с фенилмагнийбромидом в диэтиловом эфире при 0°C.

Экспериментальная часть.

Реактивы. Бромистый фенилмагний готовился и анализировался по стандартной методике². Диэтиловый эфир сушился над пятиокисью фосфора и перегонялся перед употреблением.

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

Амины сушили над КОН и перегоняли, их чистота проверялась методом ГХ. Чистота всех катализаторов была в пределах 99,0-99,9%, кроме триэтиламина (2,2% этиламина и 1,1% диэтиламина), N-этиланилина (10% NN-диэтиланилина) и N-метилпиперидина (9,5% других аминов). Аммиак применялся в виде насыщенного эфирного раствора.

В случае всех катализаторов примеси, присутствующие в определяемых количествах, обладали меньшей каталитической активности по сравнению с основным веществом.

Методика эксперимента. В реакционный сосуд заливали в атмосфере чистого сухого азота 100 мл раствора бромистого фенилмагния и кипятили с обратным холодильником в течение 5 минут для вытеснения инертного газа, затем быстро заменили обратный холодильник на пробку с резиновой мембраной, охлаждали сосуд и помещали его в термостат. Реакционный сосуд присоединили к газометру, плавающая часть которого была механически связана с движком на реохорде, с которого снималось электрическое напряжение, пропорциональное степени наполнения газометра, и подавалось на электронный самопишущий потенциометр ЭПП-09М2. Изменение объема ацетилен в газометре записывалось на ленту самопишущего прибора с точностью до 1%.

В начале эксперимента регистрировался объем ацетилена, ушедший на заполнение колбы, а после включения магнитной мешалки записывалось потребление ацетилена на насыщение раствора и на начальный период медленной некаталитической реакции. При помощи медицинского шприца через резиновую мембрану вводили рассчитанное количество катализатора и записывался график дальнейшего поглощения ацетилена. Некоторые типичные кривые изображены на рис. 1.

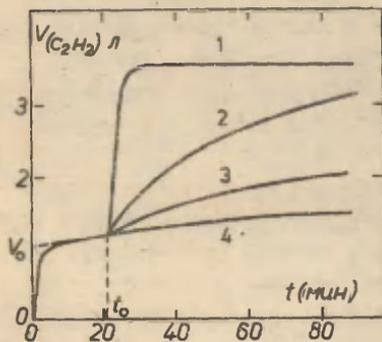
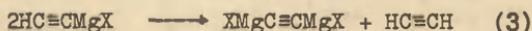
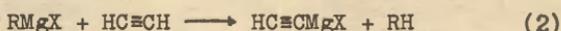


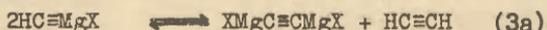
Рис. 1. Кривые поглощения ацетилена в 1,9 М растворе бромистого фенилмагния в присутствии аминов (0,19 М): 1 - триэтиламин, 2 - NH -диэтиланилин, 3 - анилин, 4 - без добавки; V_0 - объем растворенного ацетилена; t_0 - момент добавления амина.

Результаты и обсуждение.

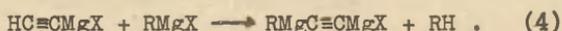
Клайнфедлер и Ломан⁹ утверждают, что образование димагнийдибромацетилен протекает в две стадии:



В действительности картина реакции сложнее, поскольку реакция (3) обратима:



и продукт всегда содержит некоторое количество магнийбромацетилен в равновесии с димагнийдибромацетиленом[†]; как следствие этого, ацетилен расходует несколько больше, чем по стехиометрии реакции (I). Кроме того, при рассмотрении кинетики процесса следует иметь ввиду возможность протекания последовательной реакции (4):



В наших экспериментах при проведении реакции в присутствии катализаторов количество поглощенного ацетилен мало отличалось от рассчитанного на основании реакции (I), а продукт реакции имел все признаки димагнийдибромацетилен (выделялся в конце реакции в виде желтоватой нерастворимой в эфире жидкости[†]). Следовательно, вещества, ускоряющие поглощение ацетилен в реактиве Гриньяра одновременно смещают равновесие (3a) в сторону образования димагнийдибромацетилен.

По данным поглощения ацетилен для каждого опыта были построены графики зависимости логарифма объема расходуемого ацетилен от времени реакции, которые представляли собой прямые линии с небольшими отклонениями в начале и конце реакции. Отклонения были больше в отсутствие катализатора или в присутствии малоактивного катализатора, но уменьшались с увеличением активности каталитической системы. Типичные зависимости изображены на рис. 2.

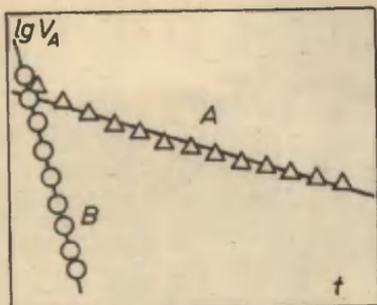
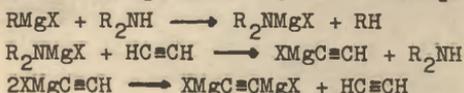


Рис. 2. Зависимость объема поглощенного ацетилена (V_A) от времени реакции: А - фенилмагнибромид 1,6 М, гексаметилфосфоротриамид 0,18М; В - фенилмагнибромид 1,9 М, N-метилпиперидин 0,012 М.

Ввиду того, что указанные зависимости могут быть с большей или меньшей точностью аппроксимированы прямыми линиями, наклон которых имеет размерность константы скорости первого порядка, мы считаем возможным, несмотря на сложность действительного процесса, охарактеризовать протекание реакции в присутствии различных катализаторов при помощи констант скорости первого порядка, рассчитанных на основании кривых поглощения ацетилена. Некоторые из определенных таким образом характеристик приведены в таблице I.

Результаты наших экспериментов показывают, что добавление аммиака и первичных аминов мало влияет на скорость реакции, однако к добавкам вторичных и алифатических третичных аминов реакция очень чувствительна. Скорость реакции линейно зависит от относительного содержания катализатора в реакционной смеси (рис. 3).

Поскольку первичные и вторичные амины превращают магниорганические соединения в магниламины¹⁰, а количество поглощенного ацетилена практически соответствует реакции (I) даже в случае добавки диэтиламина 1:1 (в молях), можно предположить следующий ход процесса с участием вторичных аминов:



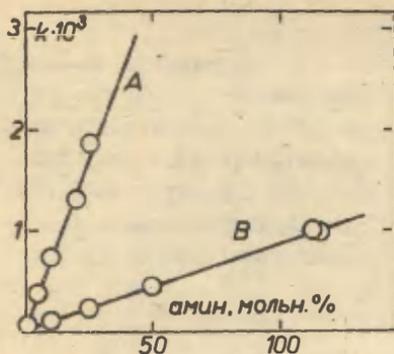


Рис. 3. Влияние относительного количества добавленного амина на скорость реакции; А — диэтиламин, В — NN-диэтиланилин.

Однако механизм катализа вторичными аминами несомненно нуждается в специальном исследовании.

В случае третичных аминов и других Льюисовских оснований катализ, повидимому, состоит в увеличении нуклеофильности карбанионной части реактива Гриньяра под влиянием основания, вытеснившего молекулу эфира у атома магния. Такой механизм подтверждается сравнением между собой каталитических констант скорости, приведенных в таблице I. На рис. 4 сопоставлены логарифмы каталитических констант с мерой основности катализатора^{II} — величиной ИК-сдвига $\Delta \nu_{\text{OH}}$ фенола при комплексообразовании с соответствующим основанием. Оказывается, что зависимость этих величин является практически линейной.

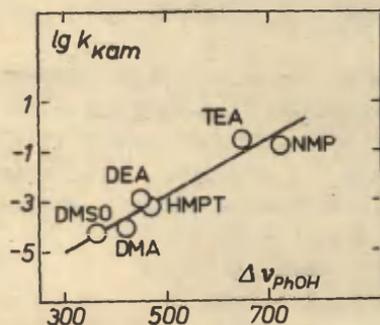


Рис. 4. Зависимость логарифмов каталитических констант для оснований от величин $\Delta \nu_{\text{OH}}$ фенола при комплексообразовании с основанием. (Обозначения см. табл. I)

Таблица I

Влияние добавок различных оснований на скорость реакции ацетилена с фенилмагнийбромидом (1,8-1,9 М раствор в диэтиловом эфире) при 0°C.

Катализатор	k_I (сек ⁻¹)	конц. ката- лиза- тора М	конц. ацети- лена М	$k_{кат} \cdot 10^3$ *
Аммиак	$8,70 \cdot 10^{-6}$	0,18	0,59	0,015
Этилендиамин	$6,03 \cdot 10^{-6}$	0,19	0,44	0,008
Анилин	$1,33 \cdot 10^{-5}$	0,18	0,50	0,082
Диэтиламин	$7,45 \cdot 10^{-4}$	0,18	0,47	8,67
Дибутиламин	$1,73 \cdot 10^{-4}$	0,19	0,42	2,08
Пиперидин	$2,32 \cdot 10^{-4}$	0,17	0,69	2,68
N-этиланилин	$1,33 \cdot 10^{-3}$	0,038	0,37	93,8
NN-диметиланилин (DMA)	$8,67 \cdot 10^{-6}$	0,09	0,44	0,081
NN-диэтиланилин (DEA)	$9,88 \cdot 10^{-5}$	0,17	0,44	1,26
N-метилпиперидин (NMP)	$7,27 \cdot 10^{-4}$	0,012	0,44	137
Триэтиламин (TEA)	$1,75 \cdot 10^{-3}$	0,016	0,43	256
Диметилсульфоксид (DMSO)	$8,56 \cdot 10^{-6}$	0,10	0,49	0,056
Гексаметилфосфоро- триамид (HMPF)	$5,75 \cdot 10^{-5}$	0,18	0,50	0,572
Без катализатора	$5,27 \cdot 10^{-6}$	-	0,44	-

$$* k_{кат} = \left(\frac{k_I}{[C_2H_2]} - \frac{k_I^0}{[C_2H_2]} \right) / [кат.] , \text{ где } k_I^0 - \text{ константа}$$

скорости без добавки катализатора.

Недавно было показано¹², что эффективная основность оснований относительно магнийорганических соединений количественно зависит от стерических факторов в основании и в субстрате. В случае фенилмагнийбромида стерические требования субстрата, по-видимому, столь низки, что на первый план выступает истинная основность катализатора, а влияние стерического эффекта маскируется относительно большими неточностями определения $k_{\text{кат}}$, а также величин ΔV_{OH} .

Экспериментальные данные⁴ для реакции этилмагнийбромида с I-гексином в присутствии различных третичных аминов являются слишком неточными для количественной обработки, однако влияние стерического эффекта аминов в этом случае прослеживается.

Специального внимания заслуживает очень большой каталитический эффект триэтиламина в изученной нами реакции. Добавка триэтиламина в мольном отношении 0,25:1 к этилмагнийбромиду в диэтиловом эфире ускоряет реакцию с I-гексином в 4 раза, а такая же добавка к метилмагнийбромиду увеличивает скорость этой же реакции в 80 раз³. Триэтиламин вовсе не ускоряет реакцию I-гексина с диэтилмагнием в диэтиловом эфире³. В это же время добавка триэтиламина 0,05:1 к фенилмагнийбромиду в диэтиловом эфире повышает скорость поглощения ацетиленом в смеси не менее 1600 раз⁸. В тетрагидрофуране же добавки триэтиламина 1:1 ускоряют эту же реакцию только 4 раза⁸.

Приведенные факты могут быть объяснены с привлечением представления об эффективной основности и кислотности реагентов¹².

Для эффективной основности реагента предложено¹² следующее выражение

$$B^* = \varphi_0 + \varphi_1 B + \varphi_2 B E_1^* \quad (5)$$

где B — мера электронодонорных свойств основания, а E_1^* — изоэнтальпическая постоянная основания (см., напр., работу¹²).

⁸ Подробности эксперимента будут опубликованы. Ранее мы сообщали¹⁴, что триэтиламин не ускоряет реакцию в тетрагидрофуране.

Член φ_0 может равняться нулю или постоянной величине в зависимости от выбора шкалы. Постоянные φ_1 и φ_2 характеризуют субстрат, причем величина $\varphi^* = \varphi_1 / \varphi_2$, названная показателем эффективной кислотности реагента, определяет шкалу эффективной основности оснований по отношению к данному субстрату.

Исходя из практических соображений целесообразно преобразовать выражение для B^* следующим образом

$$\frac{B^*}{\varphi_2} - \frac{\varphi_0}{\varphi_2} = \varphi^* B + BE'_B = B'.$$

Разность эффективных основностей двух оснований линейно зависит от показателя эффективной кислотности субстрата:

$$\Delta B' = \varphi^* (B_2 - B_1) + (B_2 E'_{B2} - B_1 E'_{B1}).$$

В таблице 2 приведены рассчитанные таким образом значения $\Delta B'$ для пары триэтиламин-диэтиловый эфир в случае разных магниорганических соединений. В качестве шкалы электронодонорных свойств оснований, B , применялись ИК-сдвиги $\Delta \nu_{OH}$ фенола^{II}. В этой же таблице приведены соответствующие каталитические константы триэтиламина в растворе диэтилового эфира.

Из данных в третьем столбце таблицы 2 вытекает, что в случае реакций диэтилмагния катализ триэтиламино не возможен, так как относительно этого субстрата диэтиловый эфир значительно более сильное основание чем триэтиламин, что и наблюдается на самом деле (см. 4-ый столбец таблицы 2). Далее, нет основания ожидать катализа и в случае дифенилмагния.

Видно также, что эффективная кислотность метилмагнийбромида несколько выше кислотности этилмагнийбромида. Каталитическая константа в случае фенилмагнийбромида относится к реакции с ацетиленом и она может быть сопоставлена с каталитическими константами, относящимися к реакции с I-гексином, только при предположении о малой чувствительности катализа к различиям в структуре ацетиленовых соединений. Поскольку последнее предположение кажется допустимым, можно принять,

Таблица 2

Разности эффективных основностей триэтиламина и диэтилового эфира ($\Delta B'$) и каталитические константы триэтиламина в диэтиловом эфире в случае разных магнийорганических соединений.

Субстрат	Показатель эффективной кислотности $\varphi_{\text{Э}}^{\text{Э}}$	$\Delta B'$	$K_{\text{кат}}$	$K_{\text{кат}}/K_{\text{некат}}$
PhMgBr	$> 7,2^{\text{б}}$	> 530	$0,26^{\text{в}}$	50000
MeMgBr	$0,036^{\text{г}}$	300
EtMgBr	6,4	180	$0,023^{\text{г}}$	16
Ph ₂ Mg	5,9	0
Et ₂ Mg	4,5	-530	$0,0^{\text{г}}$	1

^а из работы ^{II}, ^б оценено на основании экспериментально найденного ряда эффективной основности диэтиловый эфир < тетрагидрофуран < триэтиламин, ^в реакция с ацетиленом, концентрация реактива Гриньяра 1,9 М, темп. 0°C, ^г реакция с I-гексином, концентрация реактива Гриньяра 1 М, темп. 37°C.

что сильное усиление катализа триэтиламином при переходе от этилмагнийбромида к фенилмагнийбромиду в основном вызвано значительным увеличением разности эффективных основностей триэтиламина и диэтилового эфира.

Из приведенных рассуждений следует также, что при условии легкой доступности реагентов система фенилмагнийбромид-триэтиламин в диэтиловом эфире является наиболее эффективным реактивом для синтеза магнийгалогенидов ацетиленового ряда.

Л и т е р а т у р а .

- I. Л. Д. Бергельсон, Реакции и методы исследования органических соединений, т. 4, Госхимиздат, М. 1956.

2. С.Т.Иоффе, А.Н.Несмеянов, Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий. Изд. АН СССР, М. 1963.
3. J.H.Wotiz, C.C.Hollingsworth, R.E.Dessy, L.C.Lin, J.Org. Chem., 23, 228 (1958).
4. J.H.Wotiz, C.A.Hollingsworth, A.W.Simon, J.Org.Chem., 24, 1202 (1959).
5. Л.И.Захаркин, В.В.Гавриленко, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, II46.
6. Л.Л.Иванов, В.В.Гавриленко, Л.И.Захаркин, Изв. АН СССР, сер.хим., 1964, 1989.
7. S.K.Podder, T.M.Hu, C.A.Hollingsworth, J.Org.Chem., 28, 2144 (1963).
8. В.Пяллин, А.Ляэне, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 332, I64 (1974).
9. H.Kleinfeller, H.Lohmann, Ber., 71, 2608 (1938).
10. П.А.Петюнов, Усп. химии, 31, 194 (1962).
11. И.А.Коппель, А.И.Пав, Реакц. способн. орг. соед., II, вып. I(39), I2I (1974).
12. А.Туулметс, Реакц. способн. орг. соед., II, вып. I(39), 79 (1974).
13. С.В.Богатков, Н.А.Белова, С.С.Медведь, Реакц. способн. орг. соед., I2, вып. I(43), 267 (1975).
14. С.Вийрлайд, В.Пяллин, А.Туулметс, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 384, 95 (1976).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ p - SO_3Na -,
 p - ONa - и o - ONa -ФЕНИЛТОЗИЛАТОВ В ВОДНЫХ
 РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

В.М.Нуммерт

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

Поступило 9 апреля 1976 г.

Методом дифференциальной кондуктометрии измерена эквивалентная электропроводность p - SO_3Na -, p - ONa - и o - ONa -фенилтозилатов в зависимости от концентрации щелочи. При увеличении концентраций $NaOH$ эквивалентная электропроводность p - SO_3Na -, p - ONa - и o - ONa -фенилтозилатов стремится к нулю, что свидетельствует об образовании ионных пар между субстратом с ионным заместителем и противоионом. Согласно данным дифференциальной кондуктометрии все три исследованных фенилтозилатов находятся полностью в виде ионных пар уже при относительно низких концентрациях $NaOH$ ($\sqrt{\mu} > 0,15$).

В одной из предыдущих работ^I методом дифференциальной кондуктометрии нами была исследована зависимость эквивалентной электропроводности o - $COONa$ -фенилтозилата от концентрации щелочи. Было найдено, что эквивалентная электропроводность o - $COONa$ -фенилтозилата при больших концентрациях щелочи достигает нулевого значения, то есть, при больших концентрациях $NaOH$ o - $COONa$ -фенилтозилат электричества не проводит. Таким образом полученные нами данные по электропроводности o - $COONa$ -фенилтозилата непосредственно свидетельствуют о том,

что при больших концентрациях электролита степень диссоциации этого соединения пренебрежимо мала и что указанный субстрат с заряженным заместителем находится в виде ионных пар.

При исследовании влияния добавок нейтрального электролита на кинетику щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов и фенилбензоатов с различными заряженными заместителями было найдено, что в общем случае при больших концентрациях электролита достигается некоторое предельное значение константы скорости (k_{∞}), далее практически не зависящее от концентрации электролита²⁻¹³. Полученные нами для o - SO_3^- -фенилтозилата данные подтверждают, что скорость реакции на "плато" действительно определяется скоростью реакции с участием ионных пар¹.

В случае щелочного гидролиза p - SO_3^- , o - SO_3^- , p - O^- и o - O^- -фенилтозилатов и p - CO_2^- и m - CO_2^- -фенилбензоатов нам не удалось обнаружить какой-либо зависимости константы скорости от добавок нейтрального электролита в исследованном промежутке концентрации^{3,9,10}.

В связи с этим представляет особый интерес получить кондуктометрические данные для вышеуказанных соединений, тем более, что кондуктометрические измерения могут дать независимую информацию о структуре реагирующей частицы также при относительно малых концентрациях электролита, для которых кинетические экспериментальные данные пока недостижимы.

В настоящей работе нами изучен дифференциально-кондуктометрический эффект p - SO_3Na , p - ONa и o - ONa -фенилтозилатов, в зависимости от концентрации щелочи, в водной среде при 25°C. В случае указанных соединений влиянием щелочного гидролиза можно пренебречь благодаря незначительной скорости этой реакции при 25°C и при относительно малых концентрациях NaOH.

Измерения электропроводности проводились до и после добавления в водному раствору NaOH p - SO_3Na , p - ONa и o - ONa -фенилтозилата, соответственно.

Получение^{3,9} $p\text{-SO}_3\text{Na-}$, $p\text{-OH-}$ и $o\text{-OH-}$ фенолтозилатов и методика дифференциально-кондуктометрических измерений описаны ранее^{1,14,15}. Ячейка для измерения сопротивления имела конструкцию описанную Ю.Л.Халдна¹⁴.

Эквивалентная электропроводность $p\text{-SO}_3\text{Na-}$, $p\text{-ONa-}$ и $o\text{-ONa-}$ фенолтозилатов вычислялась исходя из соотношения:

$$C = R_x \cdot 10^{-3} (c_{\text{NaOH}} \cdot \lambda_{\text{NaOH}} + c_{\text{RSO}_3\text{Na, RONa}} \cdot \lambda_{\text{RSO}_3\text{Na, RONa}}) \quad (1)$$

где C - постоянная ячейки (см^{-1}). R_x - сопротивление исследуемого раствора NaOH с добавкой фенолтозилата; c_{NaOH} - концентрация NaOH (моль/л); λ_{NaOH} - эквивалентная электропроводность раствора NaOH ; $c_{\text{RSO}_3\text{Na, RONa}}$ - концентрация натриевой соли исследуемого фенолтозилата (моль/л); $\lambda_{\text{RSO}_3\text{Na, RONa}}$ - эквивалентная электропроводность натриевой соли исследуемого фенолтозилата в растворе щелочи.

Если в качестве добавляемого соединения использовалась соответствующая кислотная форма ($p\text{-OH-}$ и $o\text{-OH-}$ фенолтозилаты), то значение концентрации NaOH вычислялось из соотношения:

$$c_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}}^0 - c_{\text{RON}}$$

где c_{NaOH}^0 - первоначальная концентрация раствора NaOH перед добавлением $p\text{-OH-}$ или $o\text{-OH-}$ фенолтозилата, найденная исходя из данных по электропроводности; c_{RON} - концентрация $p\text{-OH-}$ или $o\text{-OH-}$ фенолтозилата ($c_{\text{RONa}} = c_{\text{RON}}$).

Полученные значения эквивалентной электропроводности $p\text{-SO}_3\text{Na-}$ фенолтозилата при различных концентрациях NaOH приведены в таблице 1, а для $p\text{-ONa-}$ и $o\text{-ONa-}$ фенолтозилатов - в таблице 2. Там же указаны использованные значения концентрации NaOH и фенолтозилатов, а также измеренные значения сопротивления растворов до и после внесения добавки.

На рисунке 1 приведена зависимость эквивалентной электропроводности $p\text{-SO}_3\text{Na-}$, $p\text{-ONa-}$ и $o\text{-ONa-}$ фенолтозилата от ионной силы раствора $M (\sqrt{\mu} = \sqrt{c_{\text{NaOH}}})$. В качестве

Таблица I

Результаты дифференциально-кондуктометрического изучения влияния добавок $\text{p-SO}_3\text{Na}$ -фенилтозилата к водным растворам NaOH .

Указаны концентрации NaOH и $\text{p-SO}_3\text{Na}$ -фенилтозилата (RSO_3Na), сопротивление раствора NaOH (R_0), сопротивление раствора NaOH с добавкой $\text{p-SO}_3\text{Na}$ -фенилтозилата (R_x) и эквивалентная электропроводность $\text{p-SO}_3\text{Na}$ -фенилтозилата ($\lambda_{\text{RSO}_3\text{Na}}$). Постоянная ячейки 54,73 (ом^{-1}).

$10^3 \cdot c_{\text{NaOH}}$ МОЛЬ/Л	$10^4 \cdot c_{\text{RSO}_3\text{Na}}$ МОЛЬ/Л	$10^{-3} \cdot R_0$ Ω	$10^{-3} \cdot R_x$ Ω	$\lambda_{\text{RSO}_3\text{Na}}$
0,209	3,70	1080	689,4	77,6
0,346	1,70	652,9	569,7	72,0
0,459	1,72	495,0	457,9	52,1
0,459	1,80	495,0	461,4	44,7
2,48	4,74	91,5	89,7	26,4
2,54	5,0	89,5	87,6	24,4
2,54	5,45	89,5	87,6	25,2
4,72	3,71	48,5	48,3	12,5
25,6	15,6	9,253	9,250	1,2
62,9	17,0	3,960	3,960	0

сравнения там же приведена аналогичная зависимость для o-COONa -фенилтозилата.

Как было отмечено выше, в случае щелочного гидролиза p-SO_3^- , p-O^- и o-O^- -фенилтозилатов какой-либо зависимости константы скорости от добавок нейтрального электролита в исследованном интервале концентрации электролита обнаружить не удалось^{3,9}. Однако, наши кондуктометрические данные показывают, что $\text{p-SO}_3\text{Na}$ -, p-ONa - и o-ONa -фенилтозилаты находятся полностью в виде ионных пар уже при весьма низких концентрациях NaOH ($\sqrt{\mu} > 0,15$). Присоединение Na^+

Таблица 2

Результаты дифференциально-кондуктометрического изучения влияния добавок п-ОН- и о-ОН-фенилтозилата к водным растворам NaOH .

Указаны первоначальная концентрация раствора NaOH (c_{NaOH}^0), добавляемая концентрация п-ОН- и о-ОН-фенилтозилата (c_{ROH}), сопротивление первоначального раствора NaOH (R_0), сопротивление раствора NaOH с добавкой п-ОН- и о-ОН-фенилтозилата (R_x) и эквивалентная электропроводность п-ONa- и о-ONa-фенилтозилата (λ_{RONa}). Постоянная ячейки 54,73 (см⁻¹).

$10^3 \cdot c_{NaOH}^0$ МОЛЬ/Л	$10^4 \cdot c_{ROH}$ МОЛЬ/Л	$10^{-3} \cdot R^0$	$10^{-3} \cdot R_x$	λ_{RONa}
п-ONa-фенилтозилат				
1,248	8,4	182,4	327,4	82,8
1,248	4,9	182,4	256,5	64,1
2,60	13,9	87,3	151,3	50,5
2,37	6,6	95,8	123,2	48,6
2,60	3,8	87,3	100,0	32,4
3,24	10,5	70,5	97,88	31,9
13,11	23,7	17,69	21,02	24,8
12,46	8,1	18,61	20,00	13,1
26,4	20,4	8,95	9,645	6,1
26,4	28,6	8,95	10,00	4,2
64,3	31,0	3,80	3,99	1,3
128,5	64,0	1,950	2,054	3,8
о-ONa-фенилтозилат				
0,651	2,82	346,0	485,0	85,7
0,651	2,28	346,0	464,0	69,0
2,45	6,5	93,2	118,1	42,7
2,45	3,2	93,2	103,7	38,2
4,327	8,5	52,92	63,65	30,2
5,05	3,1	45,30	48,04	20,6
12,61	7,4	18,39	19,36	9,0
25,28	7,37	9,34	9,62	1,0

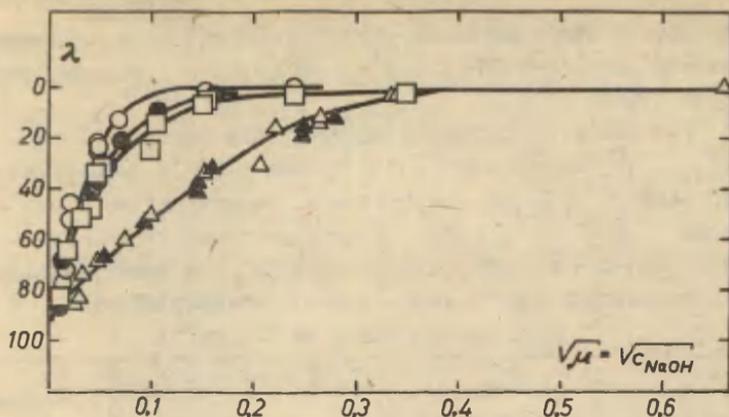


Рис. I. Зависимость эквивалентной электропроводности $p\text{-SO}_3\text{Na-}$, $o\text{-ONa-}$, $p\text{-ONa-}$ и $o\text{-CO}_2\text{Na}$ фенилтозилата от $\sqrt{\mu}$ при 25°C в воде. К водному раствору NaOH добавлен

- - $p\text{-SO}_3\text{Na-}$ фенилтозилат
- - $o\text{-OH-}$ фенилтозилат
- - $p\text{-OH-}$ фенилтозилат
- △ - $o\text{-COOH-}$ фенилтозилат I
- ▲ - $o\text{-COONa-}$ фенилтозилат I.

катиона к анионной форме $p\text{-SO}_3\text{Na-}$, $p\text{-ONa-}$ и $o\text{-ONa-}$ фенилтозилатов и образование соответствующих ионных пар происходит при значительно более низких концентрациях NaOH чем это имеет место в случае $o\text{-CO}_2\text{Na-}$ фенилтозилата (см. рис. I). Поскольку щелочной гидролиз $p\text{-SO}_3\text{Na-}$, $p\text{-ONa-}$ и $o\text{-ONa-}$ фенилтозилатов при низких концентрациях щелочи происходит чрезвычайно медленно, то кинетика гидролиза в этих условиях не была измерена. Полученные в настоящей работе кондуктометрические данные подтверждают, что в интервале концентрации NaOH ($\sqrt{\mu} > 0,1$), к которому относятся измерения кинетики щелочного гидролиза, все рассмотренные в настоящей работе фенилтозилаты с заряженными заместителями при-

существуют практически полностью в виде ионных пар. Таким образом, в случае щелочного гидролиза $p\text{-SO}_3^-$, $p\text{-O}^-$ и $o\text{-O}^-$ -фенилтозилатов нами была измерена скорость реакции на "плато", т.е. скорость реакции с участием субстрата с заряженным заместителем в виде ионных пар. Такой же вывод для $p\text{-SO}_3\text{Na}$ -фенилтозилата был нами сделан также на основании сопоставления кинетических данных по щелочному гидролизу $p\text{-SO}_3\text{Na}$ -фенилтозилата и $p\text{-SO}_3^-$ -фенилтозилата.¹³

Константа диссоциации ионных пар $p\text{-SO}_3^-\text{Na}^+$, $p\text{-O}^-\text{Na}^+$ и $o\text{-O}^-\text{Na}^+$ -фенилтозилатов может быть оценена исходя из соотношения

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} + \frac{1}{K_{\text{RSO}_3\text{Na}, \text{RONa}} \cdot \lambda_{\infty}} \cdot [\text{Na}^+] \quad (2)$$

где λ - эквивалентная электропроводность $p\text{-SO}_3\text{Na}$ -, $p\text{-ONa}$ - или $o\text{-ONa}$ -фенилтозилата при данной концентрации щелочи;

λ_{∞} - предельная эквивалентная электропроводность $p\text{-SO}_3\text{Na}$ -, $p\text{-ONa}$ - или $o\text{-ONa}$ -фенилтозилата в отсутствии щелочи; $[\text{Na}^+]$ - концентрация Na^+ (г-ион/л); $K_{\text{RSO}_3\text{Na}, \text{RONa}} = \frac{[\text{Na}^+][\text{A}^-]}{[\text{A}^-\text{Na}^+]}$, где через A^- обозначен анион соответствующего замещенного фенилтозилата.

При вычислении концентрации Na^+ -ионов в растворе NaOH использовалась константа диссоциации ионных пар NaOH $K_{\text{NaOH}} = \frac{[\text{Na}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Na}^+\text{OH}^-]} = 1,95 \cdot 10^{-2}$.

Исходя из линейной зависимости $1/\lambda$ от $[\text{Na}^+]$ (см. рис. 2) были вычислены λ_{∞} и константа диссоциации ионных пар K для $p\text{-SO}_3^-\text{Na}^+$, $p\text{-O}^-\text{Na}^+$ и $o\text{-O}^-\text{Na}^+$ -фенилтозилатов (см. табл. 3). В целях сопоставления там же приведены аналогичные величины для $o\text{-COONa}$ -фенилтозилата¹. В таблице 3 приведены также значения изменения свободных энергий ΔF для диссоциации соответствующих ионных пар.

Величины c_{NaOH} , $[\text{Na}^+]$ и $1/\lambda$, которые использовались при вычислении λ_{∞} и $K_{\text{RSO}_3\text{Na}, \text{RONa}}$ в случае $p\text{-SO}_3\text{Na}$ -, $p\text{-ONa}$ - и $o\text{-ONa}$ -фенилтозилатов приведены в таблице 4.

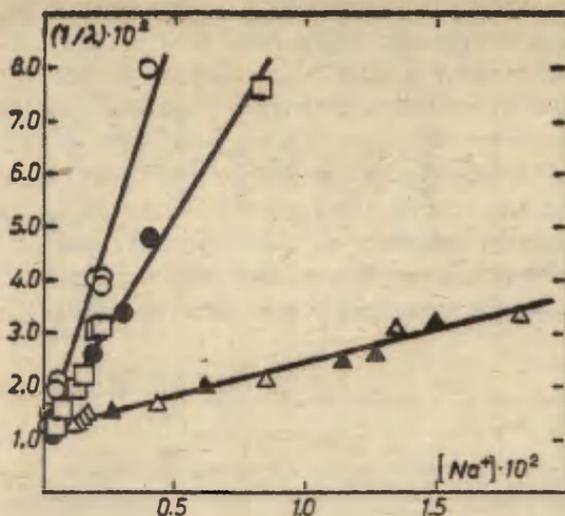


Рис. 2. Зависимость I/λ от концентрации Na^+ -ионов. К водному раствору NaOH был добавлен

- — $\text{p-SO}_3\text{Na}$ -фенилтозилат
- — o-OH -фенилтозилат
- — p-OH -фенилтозилат
- △ — o-COOH -фенилтозилат^I
- ▲ — o-COONa -фенилтозилат^I.

Следует отметить, что при вычислении величин констант диссоциации ионных пар согласно формуле (2), нами не была учтена возможность, что в исследуемом растворе щелочи наряду с непроводящими ионными парами могут присутствовать также ионные пары в проводящем состоянии¹⁶.

Величины констант диссоциации ионных пар K , приведенные в таблице 3, показывают, что для всех исследуемых в настоящей работе фенилтозилатов величины K значительно меньше, чем это было найдено для $\text{o-CO}_2\text{Na}$ -фенилтозилата. При этом величина K для $\text{p-SO}_3\text{Na}$ -фенилтозилата более чем в десять раз уступает аналогичной величине для $\text{o-CO}_2\text{Na}$ -фенилтозилата.

Таблица 3

Величины I/λ_∞ , $I/K \cdot \lambda_\infty$, λ_∞ , K и ΔF для H-O-Na , $\text{H-SO}_3\text{Na}$,
 O-O-Na и $\text{O-CO}_2\text{Na}$ -Фенилтозилатов.

$\text{CH}_3\text{O}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OOC}_6\text{H}_4\text{X}$	$I/\lambda_\infty \cdot 10^2$	$I/K \cdot \lambda_\infty$	λ_∞	$K \cdot 10^3$	ΔF ккал/моль
X=H-SO ₃ Na	0,934±0,33	15,9±1,69	107±38	0,53±0,22	4,4
X=H-ONa	1,10 ±0,16	8,017±0,459	90,9±12,9	1,57±0,21	3,9
X=O-ONa	0,857±0,19	9,372±0,832	117±26	0,91±0,22	4,2
X=O-CO ₂ Na	1,17±0,066	1,219±0,070	85,9±8,81	9,63±0,651	2,8

Таблица 4

Величины c_{NaOH} , $[\text{Na}^+]$ и I/λ , которые использо-
вались при вычислении K и λ_{∞} .

c_{NaOH} моль/л. $\cdot 10^3$	$[\text{Na}^+]$ г-ион/л. $\cdot 10^3$	$I/\lambda \cdot 10^2$
п-SO ₃ Na - фенилтозилат		
0,209	0,209	1,29
0,346	0,340	1,39
0,459	1,450	1,92
0,459	1,450	2,24
2,48	2,23	3,80
2,54	2,27	4,11
2,54	2,27	3,97
4,72	3,89	8,00
п-ONa - фенилтозилат		
0,408	0,408	1,21
0,755	0,720	1,56
1,21	1,14	1,98
1,71	1,57	2,06
2,22	2,06	3,09
2,19	2,01	3,13
11,74	8,28	7,63
о-ONa - фенилтозилат		
0,369	0,369	1,17
0,423	0,410	1,45
1,80	1,65	2,34
2,13	1,94	2,62
3,48	3,01	3,31
4,73	3,93	4,85

Эти различия в величинах констант диссоциации ионных пар K определяются изменением величины ΔF в пределах до 1,5 ккал/моль (см. табл.3). Примечательно, что этот весьма умеренный в шкале свободных энергий эффект способен привести к кажущимся качественным различиям в характере наблюдаемого солевого эффекта.

Присутствие субстратов с заряженными заместителями практически только в состоянии ионных пар в весьма разбавленных водных растворах NaOH , как и существенная зависимость констант диссоциации этих ионных пар от природы и положения заряженного заместителя, вряд ли можно считать заранее ожидаемыми результатами. Поэтому разумнее отложить попытки количественной интерпретации соответствующих свободных энергий диссоциации до тех пор, пока дополнительные кондуктометрические измерения приведут к возможности сопоставления кинетических и кондуктометрических данных для достаточно большого числа фенилтозилатов и фенилбензоатов с заряженными заместителями.

Л и т е р а т у р а .

1. В.М.Нуммерт, В.А.Пальм, этот выпуск, стр. 75
2. В.М.Маремьяэ, Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг. соедин., 8, 127 (1971).
3. В.М.Маремьяэ, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 8, 591 (1971).
4. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремьяэ), В.А.Пальм, Реакц. способн.орг.соедин., 9, 697 (1972).
5. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремьяэ), В.А.Пальм, Реакц. способн.орг.соедин., 9, 871 (1972).
6. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Реакц. способн.орг.соедин., 10, 243 (1973).
7. В.М.Нуммерт (Маремьяэ), М.К.Уудам, Реакц.способн.орг. соедин., 10, 863 (1973).
8. В.М.Нуммерт, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 599 (1975).

9. В.М.Нуммерт, М.К.Уудам, Реакц.способн.орг.соедин., II, 599 (1975).
10. В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви, Реакц.способн.орган.соедин., II, 609 (1975).
11. В.М.Нуммерт, Реакц.способн.орган.соедин., II, 617 (1975).
12. В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви, Реакц.способн.орг.соедин., II, 911 (1975).
13. В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви, этот выпуск, стр. 105
14. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц.способн.орг.соедин., 4(10), 110 (1966).
15. Ю.Л.Халдна, Ж.физ.хим., 37, 1644 (1963).
16. В.А.Пальм, М.М.Карельсон, Реакц.способн.орг.соедин., II, 263 (1974).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. Том XIII.
Вып. I (45). Май 1976. На русском языке. Тартуский государственный университет, ЭССР, г. Тарту, ул. Шликоли, 18.
Ответственный редактор В. Пальм. Сдано в печать 21/05 76.
Бумага ротаторная 30x42 1/4. Печ. листов 10,25. (условных 9,53). Учетно-изд. листов 8,09. Тираж 400. МВ 05463. Типография ТГУ, ЭССР, г. Тарту, ул. Пялсони, 14. Зак. № 673.
Цена 81 коп.

81 коп.