

### ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ. XX ВЫП. I(69) Март 1983

TAPTY

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ. XX ВЫП. I(69) Март 1983

TAPTY

Редакционная коллегия:

- В. Пальм (отв. редактор)
- А. Тальвик
- И. Коппель

Arh. Tortu R. Kike Ulikoold Raamatukogu 2916



С Тартуский государственный университет, 1983

Реакц. способн. орг. соед., т. 20, вып. I(69), I983

#### УДК 541.6--543.51

### ЗАВИСИМОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ И СРОДСТВ К ПРОТОНУ ОТ СТРОЕНИЯ

П. Сродства к протону. Корреляции с константами заместителей и поляризуемостью<sup>ж</sup>

И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского госуниверситет, г. Тарту, ЭССР

Поступило 14 июня 1982 г.

Установлена корреляция сродств к протону (РА) факторами строения для нескольких классов органических соединений, содержащих как алкильные, так и электроотрицательные заместители (ЭЗ). Проведен анализ статистических вкладов различных факторов строения (индукционный и резонансный эффекты, поляризуемость заместителя и эффекты водородных атомов) в брутто-эффекты замещения.

Ранее одним из нас<sup>4</sup> проведен корреляционный анализ зависимости РА нескольких серий алифатических соединений от строения в рамках двухпараметрового уравнения с включением индукционного и поляризационного членов:

$$PA = PA_0 + a_1 \sum \sigma^* + a_2 \sum \Delta R, \qquad (1)$$

где РА обозначает РА для метилзамещенного производного, а **СС--** сумма индукционных постоянных заместителей у центра протонирования, **А** R = MR - MR (метил), а MR -- вычисленная

\* Предварительные сообщения опубликованы в источниках I--3

аддитивная молекулярная рефракция заместителя. Найдено также, что к сравнимым, хотя и статистически несколько худшим результатам приводит уравнение типа:

$$PA = PA_0 + a_1 \sum \sigma^* + m_1, \qquad (2)$$

где п. -- количество атомов водорода, непосредственно связанных с центром протонирования.

Альтернативный, но по своим результатам эквивалентный подход к количественному учету влияния полярного и поляризационного эффектов на газофазную основность некоторых классов органических соединений был развит Р.У. Тафтом с сотр.<sup>5</sup>.

За истекшее время, благодаря быстрому развитию таких экспериментальных методик как спектроскопия ионного циклотронного резонанса и масс-спектрометрия высокого давления, накоплено большое количество новых экспериментальных данных по РА соединений различной химической природы. В связи с этим возникла необходимость определенного пересмотра и развития вышеуказанных эмпирических схем количественного расчета элияния эффектов строения на газофазную основность главным образом алифатических соединений.

В настоящей работе статистическая обработка имеющейся совокупности данных по РА проведена в рамках более общего уравнения (3)

$$PA = PA_0 + a_1 \sum \delta^* + a_2 \sum \Delta R + a_3 \sum \delta_R^\circ + a_4 n_1 + a_5 \Delta n_2$$
(3)

где РА<sub>0</sub> обозначает РА метилзамещенного производного,  $\Sigma G^*$ -- сумма индукционных постоянных у центра протонирования,  $\Delta R_{,}$ G и n<sub>1</sub> сохраняют вышеуказанный (соответственно, уравнения (I) и (2)) смысл,  $\Sigma G_{,}^{P}$  -- сумма резонансных постоянных заместителей, а  $\Delta n_{2} = n_{2} - n_{2}$  (метил), где n<sub>2</sub> -- количество атомов водорода в  $\infty$  -положении относительно центра протонирования ( $n_{2}$  (метил) = 3), использованного в предыдущей статье<sup>6</sup> настоящей серии работ для корреляции зависимости потенциалов ионизации от строения.

Как видно, по сравычнию с уравнением (1), настоящий

подход должен учитывать, кроме индукционного и поляризационного вкладов, как резонансное влияние заместителей, так и эффекты водородных атомов, связанных непосредственно или в ос -положении к центру протонирования.

Использовались стандартные значения постоянных заместителей. Индукционные постоянные Тафта б заимствованы в основном из (для фторалкильных заместителей б вычислялись по аддитивной схеме, используя фактор затухания, равный 0,35). Резонансные постоянные взяты из<sup>8</sup>. Для молекулярных рефракций MR сложных заместителей использовались их аддитивные значения, вычисленные исходя из рефракций структурных элементов по Фогелю для D -линии натрия<sup>9</sup>, 10.

Как и раньше в работах<sup>4</sup> и<sup>6</sup>, исходя главным образом из практических соображений, в настоящей работе сделана попытке описать влияние как алкильных, так и электроотрицательных заместителей на РА соединений различных классов в рамках одной единой, хотя и теоретически<sup>II</sup> не совсем строгой схемы<sup>6</sup>.

Использованные для статистической обработки значения РА нейтральных молекул и анионов в основном заимствованы из нашей компиляции<sup>6</sup> и приведенных там источников и указаны отдельно в примечаниях к табл. І. Некоторые более новые данные взяты из работ<sup>I2--I8</sup>.

#### Результаты

Результаты статистической обработки указанных данных методом наименьших квадратов в рамках уравнения (3) и его более частных вариантов приведены в табл. І. Там же представлены коэффициенты регрессии  $a_1$ , их стандартные погрешности (в скобках), коэффициенты множественной корреляции R, стандартные отклонения от гиперповерхности регрессии s, величины s% = (s/ $\Delta$  PA<sub>max</sub>).100 ( $\Delta$  PA<sub>max</sub>- максимальный диапазон изменения PA) и количество точек в данной выборке в.

Независимость (ортогональность) отдельных шкал параметров б<sup>\*</sup>, <u>A</u> R,  $\sigma_{R}^{\circ}$ ,  $n_{1}$ и <u>A</u> n<sub>2</sub> проверялась вычислением коэффициентов соответствующих парных корреляций. Таблица I

Результаты регрессионного анализа сродств к протону РА, согласно уравнению (3)

я	I2	11	II	П	П	IO	32	28	27	31
88 88	II	5.0	8.8	I4.I	8.2	5,9	2*0	5.8	5,3	11.8
8	IO	I.2	2.I	3*I	I.8	I.,3	2°8	5 3	2.0	4.5
<b>¤</b>	6	0,965	0,923	0,748	0,920	0,958	0,915	0,948	0,952	0*760
-8.5	8	2.24 (0.68)	1	•	I.72 (0,93)	1	-0.249 (0.381)	0	0	1
-a.4	4	18.64 (3.00)		,		1	(1.95) (1.95)	0	0	•
e B	9	48.47 (16.80)	•	1	46.80 (24.17)	I	-I0.55 (9.28)	0	0	,
си N	5	0.150 (0.089)	0.567	1	0.232 (0.121)	0.415 (0.079)	0.476 (0.107)	0,640 (0,058)	0,579	1
-a-l	4	I2 33 (I.67)	II 83 (I 222)	(08°I) (1.80)	13.70 (2.29)	11.50 (0.81)	7 39 (I 02)	( I9 0) ( 0 6I )	8 I2 (0,55)	TO 25 (1 02)
PAo	5	201.6 (5.2)	195,4	197.4 (3.4)	185.8 (5.6)	[1.5] [1.5]	196,8	193,5	194.3 (2.1)	200.5
Класс со- единений	2	x <sub>1</sub> OH a	0	£	XTOH r	H	X <sub>T</sub> OX <sub>2</sub> a	0	8	L
111	-	ι.					N'			

I N	12	71	18	18	18	14	I4	I4	21	IO	2	18	16	19
TROJMI	H	5,3	0.3	3.6	6°I	1°6	7.5	4.3	4.I	3.9	1	I5.8	9.8	4.2
<b>ECHING</b>	0	6 I	6, 8 I	2.4	I.3	2.3	1.9	I.I	2.2	2.2		4.2	2.6	I*5
IIpogogi	6	0.954	618'0	0.975	0,994	0.959	0.976	196°0	146.0	0.986	1	0.718	0, 903	0.974
	8	1	1		-0.985	1	1	-0.689 (0.453)	-I.79 (0.54)	0	1	1	1	(0.66)
	4		i.	1	-18.06 (2.42)	1	1	-4.29 (I.74)	-I2.23 (I.84)	-21.71 (3.35)		r	e	IO.20 (2.54)
	9	1	4	1	-8.67 (4.49)	1	1	-33.37	-43.4I (I.9I)	-25.35	1	1	1	-27.67
	Ð	0.528	,	-0.480	-0.524 (0.075)	1	-0.216	-0.300 (0.055)	-0.274	-0.656 (0.125)	i		0.607 (0.107)	0.311 (0.086)
	4	7.95	[0.70 [1.17]	(0.75)	10.36	(0.60)	7.76 (0.54)	5. II (0. 65)	3.28 (0.51)	5.86	6.75	5.29	5.I6 (0.54)	5.03
	en	195.0	374.7 (6.9)	381.3 (4,5)	379.4 (I.8)	344.4 (0.8)	346.8	348.2 (1.5)	389.8 (5.5)	-19.0	371.9	195.2 (4.3)	189.6	189.4
			ø	ю	m	4	0	<b>P</b>				cđ	0	-
	~	X_TOX2	_01x			XC00-		1	X <sub>T</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> C	XCH7	XC ≡ C <sup>-</sup>	XCN		
	H	ë	4			ນ <sup>*</sup>			6+	2.	8	6		

Продолжение таблицы I

H	2		3	4	5	9	4	8	6	IC	H	IS
I0.	XNH <sub>2</sub>	63	235.2 (4.8)	9.24 (0.62)	0,177 (0,049)	0.768	(1.70)	0.709	0.966	I.I	5.7	6I
		0	235.3 (I.50)	7.66 (0.24)	0.179	6.62 (I.05)	8. I3 (0.54)	0.848	0*996	0*3	1.7	17
п.	(H <sup>+</sup> Z <sup>+</sup> X <sup>+</sup> X)		224. I (2.5)	7.30 (0.84)	0.188	7.62 (3.71)	1	0.616(0.318)	0.947	I*5	6.8	15
I2.	X, X, X, X,	(1	226.2 (I.7)	8.92 (0.34)	0.134 (0.040)	-7.60 (2.95)		0.694 (0.463)	0.997	I.2	I.4	IS
I3.	X X SX 3N	ಹ	230.4 (2.3)	II.2I (0.39)	L	1	1	ł	0.949	2.2	2.6	49
		0	226.I (1.9)	7.67 (0.33)	0.30I (0.028)	1	•	ł	186°0	6*I	2.2	49
		μ μ	225.9	8.72 (0.22)	0.173	-3.88 (I.97)	(08.0) (0.80)	0.74I (0.20I)	066°0	I.4	I.6	49
I4.	X <sub>I</sub> X <sub>2</sub> CO (X <sub>I</sub> ,X <sub>2</sub> <sup>#</sup> H)		198.8 (4.0)	(0.9I)	0.298 (0.125)	-10,26 (4,17)	. 1	I. 59 (0. 98)	0.968	2.I	5, I	14
I5.	X <sub>I</sub> X <sub>2</sub> co	eđ	201.7	6.49 (0.56)	1		1	1	0.827	6.4	I2,5	27
		0	[96,3 (3,5)	4.68	0.689 (0.070)	i	ı	1	0.946	3.4	7.10	25
		-	198.5	6.49	0.349 (0:08F)	0.426 (2.62)	9.35 (F.94)	I 54 (0.58)	0.989	I.6	3.2	23

2	55	40	ω	2	H <sub>2</sub> , H;
II	I OI	3.4	3, 5	2.6	H. CF3C i-Pr [2)2 (t-Bu
IO	5.0	7.7	0.6	0.7	CHCH2 bu Me. HC≡CCH CH. Me. t-Bu t-Bu
0	0, 848	0.976	0, 989	0.993	H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , H, F Me, t-F Me, t-F CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; (c H, H, H, C = CCH <sub>2</sub>
8	-0.206 (0.498)	-0.67I (0.174)	I.84 (0.74)	0	2) 2, HC=CC H2 M MCMU = COH2) 2 H2 M MCMU = COH2; 1 = COH2; 2 (1-Pr) 2 1 = CC 2 Me, BiMe3 Me, BiMe3 XT = X2 = XT = X2 = t-Bu; (1, H) (1H2) 2; (H)
6	0.982	I 02 (0, 87)	12.55	0	H <sub>2</sub> , F(GH $C_{P_3}$ CH $C_{P_3}$ CH $H_1$ t-Bu $H_1$ t-Bu $H_2$ t-Bu $C_{H_2}$ ; $C_{H_2}$ ;
0	-16.47 (3.38)	-20, 88 (I, 26)	28.27 (10.65)	0	P2CHCH P2CHCH BKUDUHHI H; BU, H; BU, i-Pr; B i-Pr; B i
ŝ	0.638 (0.110)	0.558	0	0.710 (0.041)	GCI_3CH2: CCCI_3CH2: IN IB. 30 IN IB. 31 FP2: Et. FP2: Et. FP2: Et. BL, CF SPINN 20, SPINN 20, Et. i-P7 Et. i-P7 Et. i-P7 Et. CF
4	(0.60)	3.2I (0.23)	7.70 (I.02)	4,62 (0,23)	t-Bu, t-Bu, o r cepu, o r cepu, H, Pr; $H_2 Pr$ ; $H_2 Pr$ ; $Pr_2$ $CF_3 CH_2$ ) $CR_2 CN_2$
0	197.8	(6.1)	207.9 (4.3)	215.8 (0.8)	-Pr. Bu, -Pr. Bu, reли, чт reли, чт reли, чт renu, чт i. H; Et, t. H; Et, t. Me, Bt i. Me, Bt i. Ke, i. Me, Cf i. Me, Cf i. Me, Cf i. Me, Cf cCL 3, Me, Cf cCL 3, CCL CCL 2, Me, Bt i. St cCL 3, CCL 2, Me, Bt i. St cCL 3, CCL 2, Me, Cf i. St cCL 3, CCL 2, Me, Cf i. St cCL 3, CCL 2, Me, CF i. St cCL 3, CCL 2, C
	E4	Ę	Û	ж	Pr. 1 Pr. 1 Br. 1 Mee. Scrunger Mee. Scrunger Br. 1 Bt. (CEU
~	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> CO			ечания	K=H, Me, Bt, Te we saw Te we saw Te we saw Te we saw C, $K_{c} = H, H$ H $C = (CH, 2)$ $P_{c} = CH, 2$ $P_{c} = CH, 2$ Te we saw Te we saw Te we saw Te we saw C $K_{c} = CH, 2$ M = CH, 2 M = C
H	15.			Прим	Та. 111 111 111 22а. 2 23. 26. 26. 26. 26. 28. 23. 23. 23.

Продолжение таблицы І

- 4a, 6. X=H, HO,Me,Et,Pr,Bu,i-Pr,i-Bu, t-Bu, t-BuCH<sub>2</sub>, PhCH<sub>2</sub>, F(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>.
- 4. в. Те же заместители, что в серии 4а, за исключением F<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, Ви и PhCH<sub>2</sub>.
- 5a. X = Me, Et, Pr, Bu, t-Bu, Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, FCH<sub>2</sub>, ClCH<sub>2</sub>, BrCH<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>CH, Cl<sub>2</sub>CH, CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, Ph.
- 56. Те же заместители, что и в серии 5а.
- X<sub>1</sub>,X<sub>2</sub>,X<sub>3</sub>=Ph,H,H;F,F,F,F,F,F,H; Cl, Cl, Cl; F,F,Me;F,H,H;
  Ph, Me, Me; Ph, Me, H; Me, Me, NO<sub>2</sub>;H,Me,NO<sub>2</sub>; H,H,NO<sub>2</sub>;H,
  H,CN;H,CN,MeO;H,CN,Ph;H,CN,CN;F,F,CF<sub>3</sub>;PhCO,Me,H;H,H,
  MeCO; H,Me,MeCO; Me,Me,MeCO; H,MeCO,MeCO.
- 7. Корреляция относительных величин<sup>17</sup>: PA-PA(X=H); X=H, CN, сооме, No<sub>2</sub>, Ph, NH<sub>2</sub>, MeNH, MeSO<sub>2</sub>, MeSO.
- 8. Только по данным для Ме- и СF3 -производных 16.
- 9a.X=Me,Et,Pr, Bu, i-Pr, t-Bu, CNCH<sub>2</sub>, FCH<sub>2</sub>, CN, CCl<sub>3</sub>, ClCH<sub>2</sub>, Br,Ph,MeS, H<sub>2</sub>C=CH, CF<sub>3</sub>, Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- 96. X=H. Me, Et, Pr, Bu, i-Pr, t-Bu, CNCH, FCH, CN, CC1, CICH,

Ph, H<sub>2</sub>C=CH, CF<sub>3</sub>, Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

- 9B. X=H, Me, Et, Pr, Bu, i-Pr, t-Bu, CNCH<sub>2</sub>, FCH<sub>2</sub>, CN, CCl<sub>3</sub>, ClCH<sub>2</sub>, Cl, Br, Ph, MeS, Me<sub>2</sub>N, H<sub>2</sub>C=CH, CF<sub>3</sub>, Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.
- IOa. X=H, Me, Et, Pr, i-Pr, Bu, i-Bu, 2-Bu, t-Bu, t-Am, t-BuCH<sub>2</sub>, CN(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, F(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>, PhCH<sub>2</sub>, HC≡CCH<sub>2</sub>, MeNH,
- H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>, PhCH<sub>2</sub>, HC≡CCH<sub>2</sub>, MeNH. 106 Те же заместители, что в серии 10а, за исключением CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> и CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.
- 11. X<sub>1</sub>,X<sub>2</sub>=Me,Me;Me,i Et; Pr, Pr; Bu, Bu; i-Pr, i-Pr; i-Pr, Et; i-Bu, i-Bu;2-Bu, 2-Bu;t-Bu, t-Bu; t-Am, t-Bu; CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Me; (HC=CCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; (CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Me, NH<sub>2</sub>.
- 12. X<sub>1</sub>,X<sub>2</sub>,X<sub>3</sub>=Me,Me,Me;Me,Me, Et; Me<sub>2</sub>, Et; Me<sub>2</sub>, i-Pr; Et<sub>2</sub>, Pr; Me<sub>2</sub>, t-BuCH<sub>2</sub>; CNCH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>; F,F,F; Me<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>; CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>; Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>N, Me<sub>2</sub>; Et<sub>3</sub>; Pr<sub>3</sub>; Bu<sub>3</sub>.

- 13. X<sub>1</sub>,X<sub>2</sub>,X<sub>3</sub>=H,H,H;Me,H,H; Et, H,H; Pr, H, H; i-Pr, H,H; Bu, H, H; i-Bu, H,H; 2-Bu, H,H;t-Bu,H,H;t-Am, H,H; t-BuCH<sub>2</sub>, H,H; C<sub>x</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, H,H; F(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, H,H; CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, H,H; CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, H,H; H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>, H,H; PhCH<sub>2</sub>, H,H; HC=CCH<sub>2</sub>, H,H; Me, NH<sub>2</sub>, H; Me<sub>2</sub>, H; Me, Et, H; Et<sub>2</sub>, H; Pr<sub>2</sub>, H; Bu<sub>2</sub>, H; i-Pr<sub>2</sub>, H; i-Pr, Et, H; i=Bu<sub>2</sub>, H;2-Bu<sub>2</sub>, H; t-Bu<sub>2</sub>, H; t-Am, t-Bu, H; CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Me, H; CNCH<sub>2</sub>, H, Me; H<sub>2</sub>N, Me<sub>2</sub>; Me<sub>3</sub>; Et<sub>3</sub>; Pr<sub>3</sub>; Bu<sub>3</sub>; Me<sub>2</sub>, Et; Me, It<sub>2</sub> = i-Pr, Me<sub>2</sub>; Pr, Et<sub>2</sub>; t-BuCH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>; CNCH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>; F,F,F; CF<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>; Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>; Me<sub>0</sub>, H,H; H<sub>2</sub>N, H,H; CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>.
- 14. X<sub>1</sub>,X<sub>2</sub> = Me<sub>2</sub>; Me, Et; Et<sub>2</sub>; i-Pr, Me; Me, cy-Pr; Ph<sub>2</sub>; Ph, Me; (Meo)<sub>2</sub>; Me, CF<sub>3</sub>; (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Me, FCH<sub>2</sub>; (F<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>; (cy-Pr)<sub>2</sub>; Me, SMe.<sup>\*</sup>
- 15a.X<sub>1</sub>,X<sub>2</sub>=Me, H; Et, H; Pr, H; Bu, H; i-Pr, H; t-Bu, H; CF<sub>3</sub>, H; Me<sub>2</sub>; Me, Et; Et<sub>2</sub>; Me, i-Pr; Me, t-Bu; Me, cy-Pr; Me, Ph; (MeCO)<sub>2</sub>; Me, CF<sub>3</sub>; (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; FCH<sub>2</sub>, Me; (F<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>; (FCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; (cy-Pr)<sub>2</sub>; Me, SMe; Me, CH<sub>2</sub>Ph; CF<sub>3</sub>, F; Me, F; F<sub>2</sub>CH, CH<sub>2</sub>F; F,F.<sup>\*</sup>
- 150 .X<sub>1</sub>,X<sub>2</sub> = H, H;Me, H; Et, H; Pr, H; Bu, H; i-Pr, H; t-Bu, H; CF<sub>3</sub>, H; Me<sub>2</sub>; Me, Et; Et<sub>2</sub>; Me, i-Pr; Me, t-Bu; Me, cy-Pr; Ph<sub>2</sub>; Me, Ph; Me, CF<sub>3</sub>; (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; FCH<sub>2</sub>, Me; (FCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (F<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>; (cy-Pr)<sub>2</sub>; Me, SMe; F,F; CF<sub>3</sub>, F.
- 158.X<sub>1</sub>,X<sub>2</sub> = H, H;Me, H; Et, H; Pr, H; i-Pr, H; t-Bu, H; CF<sub>3</sub>, H; Me<sub>2</sub>; Me, Et; Et<sub>2</sub>; Me, i-Pr; Me, cy-Pr; Ph<sub>2</sub>; Me, Ph; Me, CF<sub>3</sub>; (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; FCH<sub>2</sub>, Me; (FCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; (F<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>; (cy-Pr)<sub>2</sub>; F,F; Bu, H; CP<sub>3</sub>, F<sup>x</sup>.

II

- 15 r.  $\mathbf{X}_{1}, \mathbf{X}_{2} = \mathbf{H}, \mathbf{H}; \mathbf{Me}, \mathbf{H}; \mathbf{Et}, \mathbf{H}; \mathbf{Pr}, \mathbf{H}; \mathbf{i}-\mathbf{Pr}, \mathbf{H}; \mathbf{t}-\mathbf{Bu}, \mathbf{H};$   $\mathbf{M}_{3}, \mathbf{H}; \mathbf{Me}_{2}; \mathbf{Me}, \mathbf{Et}; \mathbf{Et}_{2}; \mathbf{i}-\mathbf{Pr}, \mathbf{Me}; \mathbf{Me}, \mathbf{t}-\mathbf{Bu}; \mathbf{Me},$   $\mathbf{cy}-\mathbf{Pr}; \mathbf{Ph}_{2}; \mathbf{Me}, \mathbf{Ph}; (\mathbf{MeCO}_{2}; (\mathbf{MeO}_{2}; \mathbf{Me}, \mathbf{CF}_{3}; (\mathbf{CF}_{3})_{2};$   $\mathbf{Me}, \mathbf{CH}_{2}\mathbf{F}; (\mathbf{FCH}_{2})_{2}; (\mathbf{F}_{2}\mathbf{CH})_{2}; (\mathbf{cy}-\mathbf{Pr})_{2}; \mathbf{Me}, \mathbf{SMe};$   $\mathbf{F}, \mathbf{F}; \mathbf{PhCH}_{2}, \mathbf{Me}; \mathbf{Me}, \mathbf{F}; \mathbf{CF}_{3}, \mathbf{F}; \mathbf{F}_{2}\mathbf{CH}, \mathbf{CH}_{2}\mathbf{F}; \mathbf{H}, \mathbf{OH};$   $\mathbf{Me}, \mathbf{OH}; \mathbf{Pr}, \mathbf{OH}; \mathbf{FCH}_{2}, \mathbf{OH}; \mathbf{CICH}_{2}, \mathbf{OH}; \mathbf{CF}_{3}, \mathbf{OH}; \mathbf{H}_{2}\mathbf{NCH}_{2},$   $\mathbf{OH}; \mathbf{F}_{2}\mathbf{CH}, \mathbf{OH}; \mathbf{H}, \mathbf{OMe}; \mathbf{H}, \mathbf{OEt}; \mathbf{Me}, \mathbf{OMe}; \mathbf{Pr}, \mathbf{OMe};$   $\mathbf{Et}, \mathbf{OMe}; \mathbf{i}-\mathbf{Pr}, \mathbf{Ohe}; \mathbf{EtO}, \mathbf{OMe}:$   $\mathbf{t}-\mathbf{Bu}, \mathbf{OMe}; \mathbf{cy}-\mathbf{Pr}, \mathbf{OMe}; \mathbf{CF}_{3}, \mathbf{OHe}; \mathbf{CF}_{3}, \mathbf{OEt}; \mathbf{CN}, \mathbf{OEt};$  $\mathbf{F}_{2}\mathbf{CH}, \mathbf{OEt}; \mathbf{Ph}, \mathbf{OMe}; \mathbf{CICH}_{2}, \mathbf{OEt}; \mathbf{FCH}_{2}, \mathbf{OEt},$
- 15 д. Те же заместители, что в серии I5г, за исключением х<sub>1</sub>, х<sub>2</sub>=ме, F; PhCH<sub>2</sub>, Me; F<sub>2</sub>CH, CH<sub>2</sub>F; (MeCO)<sub>2</sub>; F,F; Pr, OH; CF<sub>3</sub>,F; Et, OH; (су=Pr)<sub>2</sub>; t-Bu, H; ClCH<sub>2</sub>, OH; Me, OH; F<sub>2</sub>CH, OH; су=Pr, Me; Me, SMe; (FCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

I5e. X2=OH; X1=H, Me, Et, Pr, FCH2, C1CH2, CF3, F2CH.

I5m. X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>=H, NHMe; H, NMe<sub>2</sub>; Me, NH<sub>2</sub>; Me, NMe<sub>2</sub>; EtO, NMe<sub>2</sub>; CF<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>; Me<sub>2</sub>N, Me<sub>2</sub>N.

<sup>\*</sup> В табл. I (серии I4 и I5) приведены корреляции, полученные с использованием для фторсодержащих заместителей данных из работ<sup>I3, I4</sup>. Использование соответствующих данных из работы<sup>20</sup> приводит к практически малоотличающимся результатам.

#### Обсуждение

Как видно из табл. I, уравнение (3), по аналогии с кореляциями потенциалов ионизации органических молекул с их строением<sup>3, 6</sup> с вполне удовлетворительной точностью (в среднем, s =  $I_{++}^{++-2}$  ккал/моль и  $s\% = 2_{++}^{++-7}$ ) описывает зависимость целого ряда различных по своей природе нейтральных молекул и анионов от включенных в него факторов строения (индукционный, поляризационный и резонансный вклады и эффекты водородных атомов, связанных неспосредственно или (и) в сс-положении к центру основности). На самом деле, учитывая наличие ранее замеченной<sup>20</sup> тесной линейности

$$PA = \alpha' IP + \beta \tag{4}$$

между РА и IP, такую ситуацию и можно было предвидеть. Поскольку угол наклона этой линейной зависимости (4) d'== -0.67±0,20, то чувствительности РА (регрессионные коэффициенты  $a_i$ ) к отдельным эффектам строения должны иметь обращенные знаки и быть примерно на I.6--I.7 раза меньше таковых для корреляции IP со строением посредством уравнения (3) или его частных вариантов.

При этом, как при корреляции ионизационных потенциалов, чаще всего встречаются корреляции РА с одновременным включением нескольких влияющих факторов. Как уже было показано раньше<sup>3, 4</sup>, и как следует из данных табл. I (см. также рис.I), однопараметровые корреляции типа РА =  $PA_0 + a_1 \sum \sigma^*$ , как правило, не приводят к адекватному количественному описанию зависимости сродств к протону от структурных эффектов (ср. также с рис. 2).

Полностью подтверждается и сделанный ранее<sup>4-6</sup> вывод о природе нерезонансного влияния алкильных заместителей: анализ данных табл. I показывает, что относительный вклад поляризационного эффекта в брутто-влияние алкильных групп явно доминирует над вкладом индукционного эффекта, характерного электроотрицательным заместителям. Наоборот, при сравнении





заместителей с равной поляризуемостью (например,  $X = CF_3CH_2$ и  $CH_3CH_2$  или  $(CF_3)_3C$  и  $(CH_3)_3C$ ), но различным полярным влиянием, вклад индукционного эффекта может достичь весьма значительной абсолютной и относительной величины. Наглядно распределение вкладов различных структурных факторов в бруттоэффекты строения продемонстрировано в табл. 2 на примере реакции протонирования анионов XO<sup>-</sup> в газовой фазе.

Корреляционная статистика из табл. І свидетельствует, что вклад индукционного эффекта, формально выражаемого в



Рис. 2. Зависимость исправленных за счет влияния остальных факторов строения (уравнение (3)) газофазной основности анионов ХО<sup>-</sup> от индукционных констант б Тафта. Прямая соответствует корреляции 4в из табл. I.

уравнении (3) членом  $a_{\rm I} \sum \sigma^*$  значим для всех рассмотренных реакционных серий (совместное включение как алкильных, так и электроотрицательных заместителей).При этом, для всех без исключения серий переноса протона как на электронейтральные, так и на отрицательно заряженные (основность анионов  $A^-$  или кислотность их конъюгированных кислот АН) основания значения  $a_1$  отрицательные, свидетельствующие о том, что повышение электроотрицательности заместителя (более высокие положительные значения  $\sum \sigma^*$ ) результируются в уменьшении основности основания любой зарядности. В весьма грубом приближении индукционное воздействие заместителя может быть апроксимировано<sup>21-23</sup> через энергию

$$E = q \mu \cos \theta / Dr^2$$

где 9 -- угол ориентации диполя

D -- диэлектрическая проницаемость

r -- расстояние между точечным зарядом 9 и центром

(точечного) диполя заместителя с дипольным моментом  $\mu$ . взаимодействия локализованного на реакционном центре точечного заряда q с ориентированным соответствующим образом диполем  $\mu$  заместителя. Нетрудно убедиться, что в принципе взаимодействие такого типа может дать весьма ощутимый эффект в энергетику газофазных ионов. Так, для q = 1,  $\mu = I$  Дебай, r = 3A, D = 1 и  $\Theta = 0$  E = 28,3 ккал/моль.

Значительно меньше энергия электростатического взаимодействия между дипольными фрагментами в составе полярных молекул (нейтральные основания, протонированные анионы кислот АН и т.д.), которая выражается через<sup>23</sup>

$$\mathbf{E} = \boldsymbol{\mu}_1 \cos \theta_1 \boldsymbol{\mu}_2 \cos \theta_2 / \mathbf{r}^3 \mathbf{D}, \qquad (6)$$

где **М**I и **М**2 -- дипольные моменты фрагментов, **9**<sub>I</sub> и 9<sub>2</sub> -- углы ориентации диполей,

г -- расстояние между центрами диполей.

Тогда анализ энергетики реакции переноса протона в рамках уравнения (5) показывает, что вызванные заменой заместителя и превращением реакционного центра энергии стабилизации или дестабилизации для оснований различной зарядности (для протонированной формы нейтрального основания q > 0 (в идеальном случае +I), а для  $A^- q < 0$  (в идеальном случае -I), хотя в обеих ионных формах  $BH^+$  и  $A^- q$  по своей абсолютной величине значительно больше заряда на реакционном центре в соответствующих нейтральных формах В и AH), но при условии постоянной ориентации диполя должны иметь противоположные знаки, что по сути дела и выражается через общее условие  $a_T < 0$  для соединений этих классов.

Меньше, чем в случае потенциалов ионизации6, но сущест-

Таблица 2

Влияние отдельных факторов строения<sup>а</sup> на сродство к протону алкоголят-ионов X0<sup>-</sup>

· 新報 111	х	a <sub>I</sub> 6*	a <sub>2</sub> AR	a30 R	a <sub>4</sub> n <sub>1</sub>	a5 Dn2	Брутт стр	о эффект оения
							Расчет	Экспери- мент
Ι.	H	-5,I	2,4	-0,95	18,I	-2,96	II,5	II,7
2.	Me	0	0	0	0	0	0	0
3.	Et	Ι,Ο	2,4	-0,17	0	-0,99	-2,6	-3,0
4.	Pr	I,2	4,9	-0,17	0	-0,99	-4,9	-4,4
5.	Bu	I,3	-7,3	-0,17	0	-0,99	-7,2	-10,3
6.	i-Pr	2,0	-4,9	-0,17	0	-I,97	-5,0	-5,0
7.	i-Bu	Ι,3	-7,3	-0,17	0	-0,99	-7,2	-5,7
8.	t-Bu	3,I	-7,3	-0,17	0	-2,96	-7,3	-5,8
9.	t-BuCH,	I,7	-9,7	0	0	-0,99	-9,0	-7,3
10.	O_N	-50,I	-0,56	-2,3	0	-2,96	-55,9	-54,5
11.	HO	-14,6	I,6	2,51	0	-I,97	-I2,4	-II,2
12.	F(CH_)	-4,0	-2,5	-0,08	0	-0,99	-7,6	-8,6
13.	CFCH	-I2,I	-2,7	-0,78	0	-0,99	-16,6	-14,7
14.	C F CH	-12,2	-5,0	-0,78	0	-0,99	-18,9	-17.6
15.	(CF S CH	1-24,2	-5,5	-0,78	0	-I,97	-32,5	-33,6 <sup>16</sup>
16.	(CF3) 0	36,I	-8,2	-0,78	0	-2,96	-48,I	-49, I <sup>I6</sup>
17.	CF3	34,5	0,3	-I,65	0	-2,96	-38,8	(-33+3)16

а -- Расчет проведен согласно варианту 4в уравнения (3) из таблицы I. Все величины в ккал/моль.

венно завышенные относительно таковых для реакции переноса протона в жидкой фазе (см.след.статью в этом сб. и работы<sup>3,4</sup>) абсолютные значения (-3  $\geq a_I \geq -II$ )  $a_I$  формально свидетельствуют о весьма значительной разнице в полярностях исходной молекулы и конечного состояния. В рамках подхода, основанного на уравн. Хайна<sup>4</sup>, величина типа  $a_I$  (или  $\rho^*$ ) может быть представлена через изменения значений  $\sigma^*$ -констант Тафта реакционного центра в исходном и конечном состояниях. При постоянстве в пределах реакционной серии ориентации и расстояния заместителей относительно реакционного центра ( $\Theta, r_{j} = \text{const.}$ ) можно на основе вышерассмотренных модельных представлений об индукционном эффекте как о взаимодействиях типа точечный заряд (реакционного центра) -- точечный диполь (заместителя) ожидать для перехода  $x_{1}^{r_{j}} \cdots x_{1}^{r_{j}}$ (индексы і и ) относятся соответственно к і-тому заместителю и )-ому реакционному центру, а x и y обозначают реакционный центр в конечном (протонированном) и исходном состояниях) соблюдения формально аналогичного уравнению Хайна соотношения<sup>\*</sup>:

$$\mathbf{E}_{ij} = ({}^{\mathbf{q}}\mathbf{Y}_{j} - {}^{\mathbf{q}}\mathbf{Y}_{j}) \mathbf{\mu}_{i} \cos \Theta / \mathbf{Dr}_{j}^{2} = \mathbf{A}_{j} \mathbf{\mu}_{i}, \quad (7)$$

где дипольный момент и выступает в качестве характеристики і-того заместителя, а величина

$$\mathbf{A}_{j} = ({}^{\mathbf{q}}\mathbf{y}_{j} - {}^{\mathbf{q}}\mathbf{y}_{j}^{*}) \cos \Theta/\mathrm{Dr}_{j}^{2}$$
(8)

в роли постоянной реакционной серии типа ат из уравнения (3).

Как показывают результаты неэмпирических квантовохимических расчетов (базис sto-3G) методами Гауссиан- $70^{26}$  и Гауссиан- $82^{26}$  с полной оптимизацией геометрии молекул и ионов, для ряда газофазных реакций переноса протона соблюдается грубоприближенная внутрисерийная инвариантность разницы вычисленных согласно процедуре Малликена зарядов на реакционном центре в конечном и исходном состояниях  $\Delta q = q_Y - q_T$ относительно варьирования заместителя  $x_1$  в довольно широких пределах при  $\mathfrak{z} = const$  (см. табл. 3).

Ввиду недостаточно представительного набора величин **Д** q и неодинакового статистического веса точек для отдельных серий достаточно строгое сопоставление величин <sup>Д</sup> и <sup>д</sup> пока трудно осуществимо.

<sup>\*</sup> Ради простоты для нейтральной молекулы вместо уравнения (6) применено уравнение (5).

Таблица 3

1	Изменения зарядо	в по Малликену (sro- некоторых реакций пе	30 базис) на реакци реноса протона 16, 24	онном центре	*****
	Серия	6 <sub>7</sub> 2	сл.	<sup>c</sup> <sub>Ab</sub> - <sup>c</sup> <sub>Ab</sub> ≢ <sub>b</sub> ∨	Примечания
	+	2	9	4	5
ч.	X0 <sup>+</sup> +H <sup>+</sup> →X0H	0.15 ≥ q <sub>0H</sub> > -0.43	-0.2 \$ 90-\$ -1	0.52±0.07	X=H.F.NO <sub>2</sub> C103 HO.F <sub>3</sub> N,Me <sub>3</sub> N Ph.Me.Et.
				I	CF3CH2, (CF3),2CH
N,	XNH <sup>+</sup> +H <sup>+</sup> -•XNH <sub>2</sub>	0. 1. ≱ q <sub>NH2</sub> ≽ -0. 4	-0- 377 & 9 <sub>WH</sub> -> -0-70	0 63±0.10	$(CF_3)_5^{\circ}C_{\bullet}$ X=NO <sub>2</sub> , F, CF <sub>3</sub>
3	$X_1X_2N^+H^+-X_1X_2NH$	h1*0 = HNP	$q_{\rm N}^{-} = -0.414$	0.55	$X_1 * X_2 = F$
4.	XC=C+H+->X0=CH	9 GH=0, 047	$q_{\rm C}^{-} = -0.334$	0.381	X=GF3
'n	HOODY H+_0000X	-0° 01 & q <sub>OH</sub> &-0° 092	-0.46 % q_0 % -0.515	0 42±0 03	X=H Me CF3 Me3 <sup>NCH2</sup>
.9	XS <sup>+</sup> H <sup>+</sup> - XSH	q <sub>SH</sub> = 0,063;0,114	$q_{\rm S}^{-} = -0.517 - 0.63$	0.662±0.030	X=Me, CF3
2.	XNH <sub>2</sub> +H <sup>+</sup> → XNH <sup>+</sup>	0 66 \$ q <sub>NH</sub> <sup>+</sup> \$0 52	-0*04 € <sup>Z</sup> HN <sup>b</sup> € *0*0-	6 0 711±0 05	X=Me.CF3.Et. CH2UN
					CF3CH2

	2	3	4	5
в. х <sub>1</sub> х <sub>2</sub> сонн <sup>+</sup> ⊸х <sub>1</sub> х <sub>2</sub> с(	H 0.26 ≱q <sub>0H</sub> + ≥0.217	-0.117 & q <sub>0</sub>	0.416±0.050	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> =H,F;F <sub>2</sub> ; H,CN;(CN) <sub>2</sub> ; CF <sub>3</sub> ;H;(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
9. XCN+H <sup>+</sup> × XCNH <sup>+</sup>	q <sub>MH</sub> +=0.24;0.311	q <sub>N</sub> = -0.106;-0.138	0.397±0.020	X=CN, CF3
10. <b>X</b> 0H+H <sup>+</sup> -→X0H <sup>+</sup> 2	q <sub>0H</sub> +=0.584	q <sub>0H</sub> =-0.105	0.749	<b>X</b> =H.

Д исходном и конечном состояниях (Например, для серии 2. Ag = q<sub>MH2</sub> - q<sub>MH2</sub> - , для серии 7 \* Величина 🛆 с вычислена как разница между оуммарными зарядами на реакционном центре И Т.Д.). **∆**9 = 9<sub>MH</sub><sup>3</sup> + - 9<sub>MH</sub><sup>2</sup>

На основе рис. З можно лишь сделать предварительно заключение о том, что при сравнении величин  $a_I$  и  $\Delta q$  для нейтральных оснований и анионов группируются около двух прямых с явно различающимися наклонами. При этом характерно, что величина наклона для отрицательно заряженных оснований больше таковой для нейтральных молекул около I,6 раза, что в терминах уравнений (5), (7) и (8) формально указывает на меньшую,



Рис. 3. Зависимость величин а<sub>I</sub> от разности STO-3G зарядов ад на реакционном центре в конечном и исходном состояниях для некоторых реакций переноса протона.

чем в случае реакции протонирования нейтральных оснований величину г для процессов с участием анионных оснований (например, г = 3A для A<sup>-</sup> и г = 4A для В приводят к соотношению I.77 и т.д.). Сказанное согласуется с результатами<sup>I6</sup>, 24-33 неэмпирических квантовохимических расчетов строения и распределения зарядов для различных по своей природе систем **X**(2) YH<sup>+</sup>, где X -- заместитель, Z -- проводящий фрагмент (например, CH<sub>2</sub>-группа), X -- реакционный центр (CE, NH<sub>2</sub>,

SH, = CH, >CO, CN и т.д.). Так, согласно этому, как правипо, в депротонированных формах спиртов, аминов, меркаптанов, алканов длины связей С-О, С-NH, С-S, С-С в непосредственной близости к центру реакции короче\*, чем в соответствующих протонированных системах (ROH, RNH2, RSH, RCH3) и длиннее в α и β -положениях (см. рис. 4). Одновременно, вследствие внутримолекулярного стабилизирующего взаимодействия в анионной форме происходит смещение центра тяжести отрицательного заряда с центра протонирования в сторону заместителя, которое, с точки зрения уравнения (5), соответствует укорочению величины г. Наоборот, как правило<sup>16</sup>, 24, 27, 29, 30, 33, протонирование нейтральной молекулы (ROH, RNH, R\_COR, и т. д.) сопровождается увеличением длины связи между заместителем и центром протонирования и перекачкой центра тяжести положительного заряда от заместителя к центру протонирования (водороды NH3<sup>+</sup> и OH2<sup>+</sup> групп, OH<sup>+</sup>-группа и т.д.), что в свою очередь соответствует увеличению эффективного расстояния между центром положительного заряда и радикалом,

Сольватация (гидратация) как депротонированной, так и протонированной форм нейтрального основания также приводит к аналогичному эффекту<sup>21</sup>, 29, 34

Среднему значению  $a_I = -8$  соответствует удельный индукционный эффект (при изменении  $\Sigma \sigma^*$  на одну единицу) 8 ккал/моль, а в некоторых случаях абсолютный вклад этого структурного фактора может достичь гораздо большей величины (до 60--70 ккал/моль). При этом кажется, что абсолютные величины  $a_I$  тем больше, чем меньше делокализация заряда (спирты, амины). Наоборот, в системах со значительной делокализацией заряда (карбонильные соединения, нитрилы, анионы С-Н кислот) наблюдаются самые низкие значения ( $a_T$ ).

Основными предпосылками применимости предложенного в работе<sup>5</sup> подхода к разделению полярных и поляризационных эффек-

\* Когда X и Y оба электронодонорные группы ( n = 0), обладающие неподеленной парой электронов (HONH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>, FCH. FNH<sub>2</sub>, HOCH и т.д.), депротонирование нейтральной молекулы приводит к увеличению расстояния X-Y.





Рис. 4.S10-3G структура и распределение заряда<sup>16</sup>, 24 (по Малликену) для некоторых нейтральных молекул и анионов

тов является допущение о равенстве абсолютных значений вкладов указанных воздействий в сериях протонирования и депротонирования спиртов ХОН:

$$XOH_2^+ + MeCH \longrightarrow XOH + MeCH_2^+$$
 (9)

И

$$XO^{-} + MeOH \longrightarrow XOH + MeO^{-}$$
 (10)

Данные табл. I, в частности, при сравнении результатов двухпараметровых ( 6<sup>\*</sup>и AR) корреляций (Іб, Іе и 46, а также 4в) не противоречат предположению о равенстве абсолютных значений вкладов индукционного эффекта в сериях (9) и (IO). Близость значений ат для этих серий означает, что при прочих равных условиях указанные классы оснований (ХОН и ХО) могут быть формально объединены в виде серии протонирования "эфиров" X, OX, где для анионов X10 в качестве заместителя Х, выступает голая неподеленная пара электронов (отрицательный заряд) с  $\sigma^{\star} = -(38I - I96)/II,5 = -I6. Однако ана$ лиз данных с одновременным включением спиртов и простых эфиров (серии 2 и 3), приведя при несколько солее низком значении ат (са - 8) к удовлетворительному одновременному количественному описанию эффекта строения для обеих серий, в некоторой мере противоречит такому заключению, оставляя, до накопления дополнительного экспериментального материала, открытыми как вопрос о равенстве величин ат и а, для серий (9) и (10), так и проблему аддитивного влияния заместителей в серии Х, ОХ,. Последний вопрос требует дополнительного внимания и для серий протонирования алифатических аминов  $(HNH_2 \longrightarrow X_1NH_2 \longrightarrow X_1X_2NH \longrightarrow X_1X_2X_N)$  и карбонильных сое-динений (HCCH  $\longrightarrow X_1CCH \longrightarrow X_1COX_2$ ), хотя данные табл. I статистически не противоречат картине аддитивного влияния заместителей. Для решения как этих вопросов, так и, например, проблемы проводимости индукционного эффекта в газовой фазе через структурные фрагменты алифатических молекул, очевидно, необходимо накопление дополнительного экспериментального материала (например, систематическое исследование эффекта электроотрицательных заместителей X в молекулах типа  $X(Z)_n Y$ , отдаленных от реакционного центра Y фиксированным числом п проводящих фрагментов <sup>Z</sup>) в ряде реакционных серий ( $X_1 X_2$ <sup>NH</sup>, XCH, XCH<sub>2</sub>CH,  $X_1$ CW<sub>2</sub>,  $X_1$ CH<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, XSH, XCH<sub>2</sub>SH,  $X_1$ SX<sub>2</sub> и т.д.)<sup>\*</sup>

По данным табл. I, вклад поляризационного члена а<sub>2</sub>∑ДЕ при определении газофазной основности нейтральных молекул и анионов всегда статистически значим. При этом, для нейтральных оснований а<sub>2</sub> > 0, а для анионов (кислотность их коньюгированных кислот) а<sub>2</sub> < 0, что свидетельствует о преимущественной поляризационной стабилизации (стандарт-метильная группа) соответствующих ионных форм (ВН<sup>+</sup> для нейтральных оснований и А<sup>-</sup> для кислот АН) по сравнению с соответствующими нейтральными частицами. Другими словами, повышение поляризуемости заместителя приводит к увеличению основности нейтральных оснований (большие значения РА) и уменьшению основности анионов (меньшие значения РА).

Согласно весьма упроценной модели<sup>21-23</sup>, базирующейся на представлениях о взаимодействиях типа точечный заряд -индуцированный диполь, указанный эффект может быть выражен через уравнение

 $\mathbf{E}_{pol} = -\alpha q^2 / 2Dr^4$ (11)

где q -- заряд на центре реакции,

d -- поляризуемость (заместителя),

D и г сохраняют вышеприведенный смысл (уравн. (5)). Видно, что энергия такого взаимодействия не зависит от знака заряда, хотя весьма быстро затухает с увеличением расстояния между q и поляризуемым заместителем. При реальных значениях

<sup>\*</sup> Получены<sup>16</sup> доказательства в пользу того, что в газовой фазе в алициклических системах (бицикло/2.2.2./октан- и бицикло/2.2.2./октенкарбоновые кислоты, 4-замещенные кубанкарбоновые кислоты) индукционный (полярный) эффект электроотрицательных заместителей переносится к реакционному центру через пространство, а не через С-С связи. См. также Э

 $cc = IO \stackrel{Q3}{A}, q = \pm 1$  и D = 1, указанный эффект может достичь довольно значительной величины (при г = 3 &  $E_{pol} = 18,3$  ккал/моль, при r = 4 Å E = 5,8 ккал/моль). Для типичных величин  $a_2 = 0,3$  (см. табл. I) и  $\Delta R = 10$  соответствует эффект строения 3 ккал/моль (т.е. удельный эффект 0,3 ккал/моль), хотя для некоторых систем (XO<sup>-</sup>, X<sub>I</sub>COX<sub>2</sub>, XICOOX2, XIOX2, XIX2X3W) вклад может уже составлять 5---- ІО ккал/моль. Из рассмотренных нами классов соединений наибольшие абсолютные величины ар соответствуют карбонильным соединениям, алкоголят-анионам ХО, простым эфирам ХоО. Повышенная (г4) чувствительность моделируемых уравнением (II) взаимодействий от эффективного расстояния между центром тяжести заряда на реакционном центре и поляризуемым заместителем сделает воздействия типа заряд-индуцированный диполь озобенно чувствительными относительно любых внутри-(резонанс, гиперконъюгация) и межмолекулярных (сольватация) каналов делокализации и передачи заряда (в первую очередь, от реакционного центра)<sup>34</sup>. Необходимо заметить, что ввиду несовпадения предсказуемых на основе квантовохимических расчетов расстояний центров тяжести заряда на реакционном центре с общим атомом, но противоположного знака (типа реакций (9) и (ID)), вряд ли следует на основе уравнений (5) и (II) а приоры ожидать равенства соответствующих величин ат и (тем более) ар.

Рассматривая возможность учета поляризационных взаимодействий через молекулярные рефракции заместителей следует справедливости ради обратить внимание на неспособность данного подхода учитывать возможное влияние разницы в поляризуемостях изомерных радикалов на реакционную способность органических соединений.

Ввиду недостаточно репрезентативного набора неалкильных элементарных заместителей (типа NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub>, CH, CMe и т.д.), связанных непосредственно с реакционным центром и способных к резонансному взаимодействию с последним, либо вследствие неспособности G<sup>0</sup><sub>R</sub> параметров быть достаточно адекватной мерой этого взаимодействия, резонансная постоянная реакционных серий а<sub>3</sub> определена

статистически гораздо менее надежно, чем  $a_I$  или  $a_2$ . В некоторых сериях ее значение зависит от набора заместителей вплоть до инверсии знака (например, амины, простые эфиры и карбонильные соединения). Тем не менее, в подавляющем большинстве случаев  $a_3 < 0$ , что формально указывает на относительную стабилизацию исходного состояния акцепторными группами ( $x_0^-$ ,  $x_1 x_2 x_3 n$ ,  $x_{C00}^-$ ,  $x_1 x_2 x_3 C^-$  и др.), либо на предпочтительную стабилизацию протонированной формы донорными группами ( $x_1 cox_2 + x_1 coox_2, x cn$ ). Положительные значения  $a_3$  для  $X_I OH$  и вторичных аминов, видимо, артефакты, вызванные исключительно узким и нерепрезентативным набором в смысле значений  $\mathbf{6}_{p}^0$  констант заместителей.

Судя по приведенным в табл. І численным значениям а<sub>3</sub>, вклад резонансного члена варьируется в широких пределах, будучи практически неотличим от нуля для аминов ( $x_1x_2x_N$ ), не более 2--3 ккал/моль для серий № 4, I5 ( $x_1cox_2^{*}, x_1coox_2$ ) и до одного электронвольта в случае реакции диссоциации С-Н кислот.

При рассмотрении резонансных эффектов следует лишний раз подчеркнуть необходимость целенаправленных систематических исследований в этой области с целью кардинально расширить (как +R, так и -R заместители) набор включенных заместителей.

Эффект атома водорода, непосредственно связанного с центром протонирования, как и в случае потенциалов ионизации вносит, как правило, существенный вклад в брутто эффект строения на сродство к протону нейтральных и отрицательно заряженных оснований. Для нейтральных оснований а<sub>4</sub> ≤ 0, что указывает на <u>уменьшение</u> основности основания при введении атома водорода в непосредственную близость к центру реакции. По данным табл. I, величина указанного эффекта может составлять более IO ккал/моль, будучи наименьшим для серий третичных аминов и карбонилсодержащих оснований.

Для анионов, наоборот, a<sub>4</sub> > 0, показывая, что введение водородного атома этого типа формально сопутствует <u>уве-</u>

<sup>\*</sup> Возможно, что для серии, состоящей только из альдегидов и кетонов, этот эффект тоже несущественен.

<u>личению</u> основности аниона. Наименьший удельный эффект (4.3 ккал/моль) наблюдается для карбоксилат-ионов, наибольший -- для алкоголят-ионов. Однако для карбанионов типа X<sub>I</sub>X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>C<sup>-</sup> брутто-эффект введения трех атомов водорода может достичь более 36 ккал/моль.

Возможно, что как в случае реакции переноса протона (PA), так и для процесса отрыва электрона от высшей занятой орбитали<sup>6</sup> (IP) эффект непосредственно связанного атома водорода является своеобразным тригером (выключателем) для исключения своим присутствием резонансной или гиперконьюгационной стабилизации посредством взаимодействия между неводородным заместителем и центром реакции или ионизации в протонированной форме нейтрального основания BH<sup>+</sup> или в анионной форме A<sup>-</sup> кислоты AH в случае PA или в катион-радикале (B<sup>+</sup>) для IP. Не удивительно, что для обоих процессов (см. значения  $a_i$  для корреляции IP со строением с работы<sup>6</sup>) наблюдается довольно тесная антибатная тенденция в изменении величин  $a_4n_1$ и  $a_5 \Delta n_2$ . Судя по табл. I,  $a_5 > 0$  для анионов и  $a_5 < 0$  для нейтральных молекул.

Учитывая, что  $n_2 \leq 0$ , легко увидеть, что эффект  $\alpha$ водородных атомов приводит к увеличению основности нейтральных оснований и уменьшению основности анионов относительно метилзамещенных производных (сравн. с обсуждением направления и величины эффекта непосредственно связанного водорода). Удельный вес  $\alpha$  -H атомов уступает таковому в случае введения непосредственно связанного водорода (при  $a_5 = I_0 (XO^-)$  и  $\Delta n_2 = -1 a_5 \Delta n_2 = -I$  ккал/моль). Однако его вклад в брутто-эффект строения в РА может достичь довольно больших величин: так, для основности карбанионов  $X_I X_2 X_3 C^-$ ( $a_5 = I_*8$ ;  $\Delta n_2(max) = -9$ ) этот эффект может уже превысить I6 ккал/моль. Резонансная и гиперконьюгационная стабилизация протонированных оснований BH<sup>+</sup> и анионов A<sup>-</sup> наглядно отражается и в результатах I6, 24, 27-32, 34, 36, 37 аb initio расчета их энергетики, геометрии и распределения заряда методом Гауссиан-82<sup>26</sup> или Гауссиан-70<sup>25</sup>.

В жидкой фазе молекулы растворенных частиц (ионы, нейтральные молекулы, свободные радикалы) подвержены влиянию неспецифической и специфической сольватационных взаимодействий 21,40-46.

Модельные неэмпирические квантовохимические расчеты влияния как специфической 16,29, так и неспецифической 47 сольватации на ионы и нейтральные молекулы различных классов показывают, что в обоих случаях переход несольватированной в газовой фазе частицы в раствор сопровождается вполне существенными изменениями как в структуре (длины связей, изменение эффективного радиуса реагирующей частицы и т.д.), так и в распределении зарядов. Такие изменения являются особенно заметными в случае ионных молекул. В частности. ИЗ рис. 5, составленного по данным работ 16,24 виден эффект постепенного добавления молекул воды к некоторым анионам (алкоксид-ионы, перхлорат и т.д.) и их сопряженным кислотам АН в газовой фазе. Видно, что гидратация аниона сопровождается значитетьным переносом заряда как от атома кислорода -- центра основности -- аниона, так и последнего как целого на молекулу воды. При этом степень переноса заряда от иона на молекулы воды зависит как от природы иона, так и от числа молекул растворителя в гидратной оболочке последнего. Так, например, согласно расчету, заряд на атоме кислорода CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup> аниона (-0.625) уменьшается при добавлении первой молекулы Н<sub>2</sub>О до -0.519 заряда электрона (см. рис. 5; I,2), а при последующей гидратации тремя молекулами воды уже до -0.468. Гораздо меньше изменение (уменьшение) заряда, например, в случае гидратации ацетат-иона (рис. 5, № 21), CF30, (CF3)2CHO, (CF3)3CO, Me3NO и особенно в случае перхлорат-иона, отличающихся значительной внутренней делокализацией заряда и относительно низкой основностью. С другой стороны, "гидратация" супероснования 02 сопровождается полным переносом заряда от последнего на молекулу НоО и полным переносом протона на основание (т.е. 02 + Ho0- $H00^{-} + H0^{-}$ ).





Рио. 5. (продолжение)



Указанный переход отрицательного заряда от аниона на молекулы воды в свою очередь результируется на увеличении его на атомах кислорода  $H_2O$ . Поякольку "утечка" отрицательного заряда с анионного или анионоподобного ( $Me_3NO$ ) основания на молекулы растворителя происходит не только от самого центра основности (в данном случае -- от атома кислорода), но и от заместителя, то брутто-эффект переноса отрицательного заряда от аниона как целого на молекулы растворителя гораздо больше, находясь, как правило<sup>16</sup>, в пределах от -0,15 до -0,35 единиц заряда электрона (см. рис. I, величины  $\Delta$ ). Для алкилзамещенных алкоксиданионов и FO величина  $\Delta$  в большинстве случаев -0,25--0,30, в то время, как для перфторпроизводных ( (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>O<sup>-</sup>) - $\theta$ ,15 >  $\Delta$  >-0,20 для ClO<sup>-</sup><sub>4</sub>  $\Delta$  = -0,09, для CH<sub>3</sub>COO  $\Delta$  = -0,108, а для 0<sup>2</sup>  $\Delta$ = = -0,53.

Естественно, что глядя "со стороны растворителя", эффект переноса отрицательного заряда от аниона на молекулы растворителя эквивалентен частному переносу положительного заряда от последних (в частности, от молекул воды) на растворенную частицу, т.е. в случае протонодонорного растворителя частичной протонизации последней.

Эффект сравнимой интенсивности переноса заряда был недавно предсказан<sup>29</sup> и для процесса гидратации положительно заряженных ионов (XNH, <sup>1</sup>).

Инициируя <u>межмолекулярный</u> перенос заряда между растворенным веществом и молекулами растворителя, сольватационные взаимодействия эффективно (вплоть до выключения) конкурируют с механизмами <u>внутримолекулярной</u> (посредством взаимодействий различной природы (резонанс, гиперконъюгация и т.д.)) стаби-

лизации или дестабилизации растворенных частиц. Из рис. 5 видно, что переносу отрицательного заряда на молекулы воды и эквивалентному этому процессу частичного переноса протона от носледних на растворенное вещество должны

реноса протона от носледних на растноренное вещество должны сопровождать и весьма значительные изменения в геометрии ионов.

Действительно, как правило, уже добавление первой молекулы воды расстягивает (см. рис. 5; 2,10) длину связи С – О

в большинстве , анионов XO от ~ I,30 Å (см. выше рис. 4)

до I,35--I,4I Å, что близко к расчетной (и экспериментальной) длине (I,43 Å) этой связи в полностью протонированном анионе, т.е. в молекуле спирта ХОН. Постепенное добавление дополнительных молекул воды вызывает уже гораздо меньшее увеличение длины этой связи, которая станет практически неотличимой от таковой в молекулах типа ХОН.

Качественно иная ситуация наблюдается<sup>16</sup> для HO-аниона и других (относительно маленьких) анионов (FO, HOO, H<sub>2</sub>NO, O<sub>2</sub><sup>2</sup> и др.), содержащих электродонорную группу в непосредственной близости к центру протонирования и неспособных к внутримолекулярной стабилизации посредством взаимодействия донорного центра реакции с электроноакцепторным заместителем (см. предыдущую работу).

Геометрия указанных анионов относительно нечувствительна к добавкам молекул воды (наблюдается некоторое уменьшение длины связи X-O<sup>-</sup>, где X = F, HO,  $H_2N$ , O<sup>-</sup> и H), хотя и происходит значительное перераспределение заряда между растворенным веществом и молекулами растворителя (см. выше, а также рис. 5).

При постепенном ("достаточном") увеличении основности основания (X = O<sup>-</sup>) ожидается уже полный перенос протона от молекулы воды к аниону (см. стр. 32 и рис. 5., № 18).

Из только что изложенного следует, что как в связи с межмолекулярным переносом заряда, так и из-за изменения геометрии заряженной растворенной частицы эффективные размеры и распределение заряда так или иначе меняются, а эффективное расстояние между центроидом отрицательного (для системы XNH<sup>\*</sup>29\_-

-- положительного) заряда и диполью заместителя увеличивается, в то время как эффективный заряд (т.е. его абсолютное значение) на центре протонирования уменьшается.

В связи с этим, на основе простых модельных представлений (см. выше) о взаимодействиях типа заряд -- диполь и заряд-индуцированный диполь следует ожидать, что специфическая сольватация ионов (например, XO<sup>-</sup>) и переход последних из газовой фазы в раствор должно сопровождаться значительным уменьшением как энергии (ур.(5) и (II)) внутримолекулярных взаимодействий типа заряд -- диполь, так и поляризационных интеракций между зарядом и индуцированным диполем. При этом, ввиду г<sup>-4</sup> зависимости энергии последнего взаимодействия, эффект среды при переходе из газа в раствор в данном случае должен быть особенно значительным.

Рис. 5 вновь подтверждает предположение<sup>29</sup>, что геометрия нейтральных полярных молекул практически мало зависит от наличия молекул растворителя, хотя опять происходит ощутимое перераспределение заряда между сольватированными частицами и молекулами растворителя (воды). Направление процесса перекачки заряда от нейтральных протонодонорных кислот АН (например, ХОН, СН<sub>3</sub>СООН, НОСІО<sub>3</sub> и т.д.)<sup>16</sup> или от протонированных форм нейтральных оснований (напр. XNH<sub>3</sub><sup>+29</sup>) мезин <sup>16</sup>) противоположно тому, что имело место при рассмотрении последствий гидратации анионов.

В результате перераспределения заряда в данном случае наблюдается брутто-эффект переноса положительного заряда (0,05--0,15 единиц заряда электрона от частиц типа XOH<sup>16</sup> и около 0,34 единиц заряда электрона для XNH<sub>3</sub><sup>+29</sup>, или, что опять одно и то же -- переход соответствующего отрицательного заряда от молекулы Н<sub>2</sub>О как основного растворителя на электрофильную растворенную частицу. Наблюдается определенная корреляция между протонодонорной способностью электрофила и величиной перенесенного на молекулы растворителя заряда 🛆 , который для нейтральных частиц больше всего (+0.15) для хлорной кислоты (для спиртов 0,05 ≤ ∆ ≤ 0,09, для МезNCH<sup>+</sup> △= 0,14). В результате такого перераспределения зарядов для соединений типа ХОН увеличиваются также как положительный заряд на атоме водорода, так и отрицательный заряд кислорода в гидроксильной группе ХОН. В итоге специфическая гидратация такого рода увеличивает полярность растворенной
частицы XOH, а вычисленные дипольные моменты комплексов типа XOH···(OH<sub>2</sub>) достигают значитетьной величины, будучи больше суммы дипольных моментов отдельных компонентов.

Примечательно, что наподобие относительной независимости в пределах реакционной серии разницы суммарных зарядов ( $\Delta q$ ) на реакционном центре в исходном (депротонированном) и конечном (протонированном) состояниях (например, для превращения XO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> — XOH  $\Delta q = q_{OH} - q_{O}^{-}$ ) в газовой фазе, аналогичный переход (величина  $\Delta q_{H_2O}$  на рис. 5) между моносольватированными частицами XO<sup>-</sup>...HOH и XOH...OH<sub>2</sub> также практически не зависит от природы радикала X ( $\Delta q_{H_2O} = 0.38 \pm 40.07$ ; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; X = F, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, Et, ClO<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>N, t-Bu, i-Pr, 20 = 0.38 \pm 40.07; N = N = 0.07 = 0

Сравнимое уменьшение чувствительности данной реакционной серии к эффектам строения под влиянием добавки первой молекулы воды в сольватную оболочку ХОН или ХО<sup>-</sup> вытекает также из сравнения (рис. 6) вычисленных <sup>I6</sup> на STO-3G базисе относительных сродств к протону несольватированного ( $\Delta$  PA(XO<sup>-</sup>) и моногидратированного ( $\Delta$  PA(XO<sup>-</sup>...HOH)) XO<sup>-</sup> ионов:

$$XOH + MeO^{-} \Delta PA XO^{-} XO^{-} + MeOH$$
(I2)

ХОН...ОН<sub>2</sub>+MeO<sup>-</sup>...HOH <u>ХО<sup>-</sup>...HOH</u> XO<sup>-</sup>...HOH+MeOH...OH<sub>2</sub> (I3)

Следует подчеркнуть, что на общую прямую с алкоголятионами попадают и перхлорат-ион и окись триметиламина. Хотя постепенное добавление к ХОН и ХО<sup>-</sup> еще двух молекул H<sub>2</sub>O приводит<sup>16</sup> к дальнейшему уменьшению как величины  $\Delta q$ , так и к дополнительному спаду чувствительности данной реакционной серии к эффектам строения примерно на 15-20%, по крайней

\*A9H20

вычисляется как разность между суммарным зарядом на (сольватированной) ОН группе и зарядом на сольватированном О- атоме. Зарядами на молекуле H<sub>2</sub>O пренебрегают. мере ясно, что в данном случае для адекватного учета соотношений величин а при переходе из газовой фазы в растворитель недостаточно лишь учета влияния специфической сольватации. Известен, однако, по крайней мере один случай<sup>29</sup> (протонирование первичных аминов), где простая модель специфической сольватации приводит к адекватному описанию эффектов среды уже на уровне простых расчетов на базисе STO-3G.





Как и следовало ожидать из вышеизложенного, переход реагирующей частицы из газовой фазы в воду или в какой-нибудь другой растворитель должно привести к довольно значительным изменениям как в строении (составе), так и в электронном распределении реагента. Поэтому должны, притом нередко, существенным образом изменяться и величины чувствительности рассматриваемой реакционной серии к отдельным факторам строения, т.е. коэффициенты ај уравнения (3). При этом наибольшие изменения для данного процесса<sup>4</sup>, 40, 48 (напр.. диссоциация спиртов ХОН) связаны с переходом из газа в воду, что может быть хотя бы качественно объяснено доминированием в реакциях отрыва протона от нейтральных ОН-кислот специфической электрофильной сольватацией нейтральной кислоты (АН...OH<sub>2</sub>).

Естественно, что сопровождающее образование сольватов перераспределение заряда и изменение эффективных размеров реагирующих частиц (см. выше) должно сказываться (как правило, в сторону уменьшения) и на интенсивность влияния неспецифических сольватационных взаимолействий (полярность и полярие зуемость среды)<sup>40-42</sup>, 44, 47

Промежуточное положение величин а для ДМСО<sup>48</sup> обычно объясняется отсутствием на фоне неспецифических сольватационных взаимодействий электрофильной сольватации посредством водородной связи<sup>+</sup> в анионной форме кислоты (ХО<sup>-</sup>, ХСОО<sup>-</sup> и т.д.) и (возможным) доминированием стабилизирующей нуклеофильной сольватации в нейтральной кислоте типа ХСООН...<sup>OSMe</sup>2, ХОН...<sup>OSMe</sup> и т.д.

Воздействие еще менее интенсивных по сравнению с ДМСО специфических сольватационных взаимодействий ожидается в

<sup>&</sup>lt;sup>+</sup> Неэмпирический расчет <sup>16</sup> на базиде STO-3G<sup>\*\*</sup> (с включением диффузионных (d) орбиталей), однако, подсказывает, что ДМСО способен к электрофильной сольватации положительным концом диполя S-O анионов типа HO, F<sup>\*</sup>, FO<sup>-</sup> и, по всей вероятности, также алкоголят- и карбоксилат-ионов. Энергия такого взаимодействия такого же порядка или даже больше (до 20 ккал/моль), чем энергия взаимодействия ДМСО с элек-трофилами типа ХОН или ХСООН.

случае нитрометана<sup>40</sup> и ацетонитрила. Так или иначе, в связи с этим обращает внимание очень низкое соотношение величин  $a_I$  для реакции диссоциации XCOOH в газе и в ДМСО, MeNO<sub>2</sub> и MeCN.

Как и следовало ожидать, на основе уравнения (II) и результатов вышеприведенных модельных расчетов<sup>16</sup>, <sup>29</sup> величина а<sub>2</sub> меняется (уменьшается) гораздо больше, чем чувствительность к влиянию полярных (индукционных) эффектов.

Простой расчет на основе уравнений (5) и (II) (предполагается идентичность величин г и <sup>D</sup> в обоих уравнениях) показывает, что качественно масштабы изменения величин  $a_{I}$  и  $a_{2}$  не противоречат друг другу. Действительно, изменению г от 2 до 3Å соответствует ожидаемое изменение  $a_{I}$  на 2.3 и  $a_{2}$  на 5.1 раза, а вполне реальному увеличению от 3 до 4Å, соответственно, I,8 и 3,2 раза.

Согласно изложенному выше, величины  $a_3$ ,  $a_4$  и  $a_5$  также связаны с внутримолекулярными стабилизирующими взаимодействиями, интенсивность которых в значительной мере (иногда, вплоть до выключения отдельных механизмов взаимодействия) зависит от наличия и природы молекул растворителя.

Несомненно, что для более-менее определенного и обоснованного сравнения роли эффектов строения в растворах и в газовой фазе несбходим как новый, более разнообразный и целесообразно подобранный экспериментальный материал (в том числе и для более широкого круга реакций), так и дополнительный анализ следствий, вытекающих из анализа существующих данных.

Заканчивая рассмотрение применимости развитого нами формального эмпирического подхода к учету влияния факторов стро-

ения на потенциалы ионизации и сродства к протону в газовой фазе приходится лишний раз подчеркнуть необходимость дальнейшей дополнительной систематической проверки уравнения (3) и его частных вариантов как на базе проведения новых экспериментов с целью привлечения статистически более представительного и целенаправленно подобранного набора данных по потенциалам ионизации, сродствам к протону и к другим центрам электрофильности, так и путем модифицирования и усовершенствования самого подхода.

Для большей строгости надо, видимо, замена "практической" шкалы ос констант на две отдельные шкалы ос и ос для донорных и акцепторных заместителей.

Пересмотра требуют проблемы, связанные с применением шкалы (б<sup>\*</sup>, б<sub>I</sub> и г.д.) : и шкал (отдельно для алкильных и электроотрицательных субституентов) индукционных констант, вопрос о включении перекрестных членов<sup>+</sup>, и т.д.

Самого серьезного внимания требует высказынная Вепстером<sup>38</sup> идея включения в корреляционные уравнения отдельной электростатической поправки даже в случае отсутствия в молекуле ионных заместителей (ср. с работой<sup>39</sup>)<sup>++</sup>.

Имея ввиду указанные цели на будущее, однако, представляется, что развитый в этой серии работ подход (см. также и последующую работу) адекватно-количественна описывает в подавляющем большинстве случаях зависимость IP и PA от факторов строения и поэтому может служить некоторой отправной точкой для дальнейшего развития основанного на ЛСЭ формализма к установлению взаимосвязи между строением и функциями органических молекул.

+ Как показывают предварительные расчеты для некоторых серий, корреляции улучшаются, например, при включении членов n<sub>1</sub><sup>2</sup>, n<sub>1</sub>6<sup>±</sup> и т.д.

<sup>++</sup> Расчеты, проведенные в настоящей работе, показывают, что вычисленная с использованием групповых дипольных моментов заместителей электростатическая поправка в брутто РА бензоат-ионов уменьшает примерно на 30% величину р° для этой реакционной серии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- I. I. Koppel, R. Pikver and U. Mölder, 26th International Congress of Pure and Applied Chemistry, Tokyo, Japan, Sept. 4.-10., 1977, Abstracts, Session IV, p.909.
- I.A. Koppel, U. Mölder and R. Pikver, IUPAC- The Chemical Society Perkin and Faraday Divisions Fourth International Symposium on Physical Organic Chemistry, York, England, 4.-8. Sept. 1978
  - I. Koppel, R. Pikver, and U. Mölder В КНИГС E. Kundla et al., (Eds.), Magnetic Resonance and Related Phenomena, Springer, Heidelberg. 1979, стр. 265.
  - 4. И.А. Коппель, М.М. Карельсон. Реакц. способн. орган. соедин., II, 985 (1975).
  - R.W.Taft, M.Taagepera, J.L.M.Abboud, J.F.Wolf, D.J.De Frees, W.H.Hehre, J.E.Bartmess and R.T.McIver, Jr., J.Am.Chem.Soc. 100, 7765(1978).
  - 6. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 366 (1981).
  - 7. И.А. Коппель, М.М. Карельсон, В.А. Пальм. Реакц. способн. орган. соедин., <u>10</u>, 497 (1973).
  - В.А. Минкин, D.А. Жданов. Корреляционный анализ в органической химии. Изд-во Ростовского университета, Ростов, 1966.
- 9. A.I. Vogel, J.Chem.Soc. 1948. 1833.

- Б.В. Йоффе. Рефрактометрические методы в химии, "Химия", Лен., 1974.
- II. В.А. Пальм. Основы количественной теории и органических реакций. Л., Химия, 1977.
- I2. M. Fujio, R.T. McIver, Jr., and R.W. Taft, J.Am.Chem.Soc., 103, 4017 (1981).
- 13. C.E.Doiron, T.B. McMahon, Can.J.Chem., 59, 2689 (1981).
- D.F. Drummond, T.B. McMahon, J. Phys. Chem., <u>85</u>, 3746(1981).

- И.А. Коппель, Р.Й. Пиквер, А.D. Сргис, Э.Р. Суурмаа,
   Э.Т. Липпмаа, этот сборник, 18, 5 (1981).
- I.A. Koppel, R.W. Taft, University of California, Irvine, 1982.
- J.R.Bartmess, J.A. Scott, R.T. McIver, Jr., J.Am. Chem. Soc., 101, 6046, 6056(1979).
- S.G. Lias, D.M. Shold, P. Ausloos, J. Am. Chem. Soc., <u>102</u>, 2540 (1980).
- J.Bromilow, J.-L.M.Abboud, C.B. Lebrilla, R.W. Taft,
   G. Scorrano, N. Lucchini, J.Am. Chem. Soc., <u>103</u>, 5448(1981).
- И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способы. орган. соедин., <u>17</u>, 460 (1980).
- R.W. Taft В КНИГС P.Ausloos(Ed), Kinetics of Ion-Molecule Reactions, Plenum, New York, 1979, стр. 221-293.
- J.I. Brauman, L.K. Blair, J. Am. Chem. Soc., <u>90</u>, 5636, 6501(1968); <u>92</u>, 5486(1970).
- J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1954.
- 24. И.А. Коппель, М.Б. Комизароу, этот сборник, <u>17</u>, 498 (1980).
- W.J. Hehre, W.A. Lathan, R. Ditchfield, M.D. Newton, J.A. Pople, QCPE, No.236, Indiana University, Bloomington, Ind.
- D.J. De Frees, B.A. Levi, S.K. Pollack, E.S. Blurock, R.F. Hout, Jr., W.J. Hehre, University of California, Irvine, Ca.92717, 982.
- R.A. Whiteside, M.J. Frisch, D.J. De Frees, K. Raghavachari, J.S. Binkley, H.B. Schlegel, J.A. Pople, The Carnegie - Mellon University Quantum Chemistry Archive, Pittsburgh, PA 15213.

- A. Pross, D.J. De Frees, B.A. Levi, S.K. Pollack,
   L. Radom, W.J. Hehre, J. Org. Chem. <u>46</u>, 1693(1981).
- 29. M. Taagepera, D. De Frees, W.J. Hehre, R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc., <u>102</u>, 424(1980).
- A.L. Hinde, A. Pross, L. Radom, J. Comput.Chem., 1, 118(1980).
- A.C. Hopkinson, M. H. Lien, Int. J. Quant. Chem., 13, 349(1978).
- 32. A.C. Hopkinson, M.H. Lien, Int. J. Quant. Chem., 15, 1371(1980).
- J.E. Del Bene, M.J. Frisch, K. Raghavachari, J.A. Pople, J.Phys. Chem., 86, 1529(1982).

34. Эта работа.

- 35. R.D. Topsom, J. Am. Chem. Soc., 103, 39(1981).
- 36. D.J. De Frees, M. Taagepera, B.A. Levi, S.K. Pollack, K.D. Summerhays, R.W. Taft, M. Wolfsberg, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc., <u>101</u>, 5532(1979).
- 37. D.J. De Frees, J.E. Bartmess, J.K. Kim, R.T. McIver, Jr., W.J. Hehre, J.Am. Chem. Soc., <u>99</u>, 6451(1977).
- A.J. Hoefnagel, M.A. Hoefnagel, B.M. Wepster, J. Org. Chem., <u>43</u>, 4720(1978).
- В.А. Пальм, В.М. Нуммерт, Т.О. Пюсса, М.М. Карельсон, И.А. Коппель, этот журнал, <u>10</u>, 223 (1973).
- 40. К.М. Дюмаев, Б.А. Королев. Усп. хим., 49, 2065 (1980).
- 4I. I.A. Koppel, V.A. Palm, B KHNRE Advances in Linear Free Energy Relationships, N.B.Chapman, J.Shorter (Eds.), Plenum, London, New York 1972, Chapt. V.
- 42. C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.

- 43. J. Shorter, Correlation Analysis of Organic Reactivity, Research Studies Press, New York, 1982.
- 44. И.А. Коппель, Р.Й. Пиквер, А.D. Сюгис, Э.Р. Суурман, Э.Т. Липпмаа. Реакц. способн. орган. соедин., <u>18</u>, 5 (1981).
- 45. M. Fujio, R.T. McIver, Jr., R.W. Taft, J.Am. Chem. Soc., 103. 4017 (1981).
- 46. J. Bromilow, J.L.M. Abboud, C.B. Lebrilla, R.W. Taft,
  G. Scorrano, V.Lucchini, Tam me, IO3, 5448 (1981).
- 47. М.М. Карельсон. Реакц. способн. орган. соедин., <u>17</u>, 371 (1980).
- 48. И.А. Коппель, Л.А. Марецкая, D.E. Коппель, B.O. Пихл, этот журнал, <u>14</u>, 86 (1977).

Реакц. способн. орг. соед., т. 20, вып. I (69), 1983

УДК 539.19 + 541.6 : 547.26

### ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ І. СПИРТЫ

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

Поступило 21 декабря 1982 г.

Сняты НеІ фотоэлектронные спектры (ФЭС) I4 различных алифатических спиртов. В некоторых случаях методом фотоионизации (PI) определены также первые адиабатические потенциалы ионизации (IP). Главное внимание уделено выяснению влияния галогензамещения. Для интерпретации спектров использованы полуэмпирические и неэмпирические квантовохимические расчеты.

Фотоэлектронная спектроскопия стала важным средством изучения электронной структуры молекул и нашла широкое применение к самым различным молекулярным системам<sup>I</sup>. Среди разнообразных проблем, решаемых при помощи ФЭС, немаловажное значение для органической химии имеет изучение влияния заместителя на структуру молекулы. В ряде работ, выполненных как с анализатором задерживающего поля<sup>2,3</sup>, так и с инструментами высокого разрешения<sup>4-6</sup>, сняты и основательно проанализированы ФЭС алифатических спиртов с алкильными заместителями. Известны также ФЭС некоторых галогенсодержащих производных<sup>8-10</sup>, в том числе FOH<sup>11</sup> и с10H<sup>12</sup>. Но в то время, когда ФЭС гомологических рядов алифатических соединений с алкильными заместителями изучены довольно тщательно, имеется весьма ограниченный материал, относящийся к соединениям с электроотрицательными заместителями. Такое положение, видимо, связано с трудностями интерпретации сравнительно сложных спектров молекул такого рода. Ввиду конкуренции различных центров и взаимосвязи между структурными элементами не всегда удается однозначно определить центр ионизации. Проблема осложняется также разнообразием электронных эффектов, которые принято привлечь в настоящее время для объяснения влияния электроотрицательных заместителей на центр ионизации. В сравнительно больших молекулах, имеющих мало элементов симметрии, наблюдается сильное перекрывание полос в ФЭС, а также расширение линий за счет делокализации заряда. Все это приведет к тому, что собственно ФЭС сравнительно мало информативны и для их интерпретации приходится использовать различные косвенные методы.

Для систематического анализа и выяснения возможно общего подхода к проблеме влияния заместителя на центр ионизации в газовой фазе, необходимы данные, подобранные с учетом максимального разнообразия набора заместителей. Частичному заполнению указанного пробела посвящена данная серия статей по ФЭС различных классов соединений <sup>13</sup>.

В настоящей работе сняты HeI фотоэлектронные спектры некоторых спиртов с различными электроотрицательными заместителями. Спектры интерпретированы квантовохимическими методами на уровне полуэмпирических расчетов ППДП/2, а в некоторых случаях для сравнения проведены неэмпирические расчеты на базисе STO-3G.

### Экспериментальная часть

В настоящей работе был использован фотоэлектронный спектрометр, построенный в нашем университете. Источником фотонов используется свечение положительного столба тлеющего разряда в кварцевом капилляре, через который пропускается гелий. Возбуждается резонансная линия HeI с энергией кванта 21.22 эВ (58.4 нм). Анализатор фотоэлектронов типа задерживающего поля состоит из двух цилиндрических электродов, установленных коаксиально с фотонным пучком. От действия внешних магнитных полей анализатор защищен экраном из пермаллоя. Конструкция

анализатора обеспечивает торможение электронов главным образом по радиальной компоненте скорости. Давление паров исследуемого вещества в анализаторе ниже 0. I Ра и вероятность межмолекулярных столкновений мала. Энергетическое разрешение анализатора  $\Delta E/E \simeq 1.2\%$ , т.е. предельное разрешение для электронов энергией 5 эВ около 0.06 эВ. Такое разрешение достаточно для снятия спектров сравнительно сложных молекуя, в спектрах которых наблидается существенное перекрывание соседних полос и колебательная структура полос как правило не проявляется. В качестве внутреннего эталона для кал бровки шкалы энергии ионизации применялся дублет аргона (I5.759 эВ и 15.937 эВ). Представленные фотоэлектронные спектры являются усредненными по нескольким измерениям. Вертикальные IP определены на месте максимума соответствующего пика и точность определения их составляет от 0.05 до 0.1 эВ. Строго говоря, IP, определенные из ФЭС, можно считать адиабатическими только в том случае, если при анализе колебательной структуры полосы данный переход идентифицирован как 0-0 переход. В то же время наша практика показывает, что IP, определенные как начало спектральной полосы, смещенной в энергетической шкале на расстояние полуширины линии аргона, совпадает с определенными по фотоионизационной методике (послелчие считаются адиабатическими) с точностью +0,03 эВ. Для определения IP методом фотоионизации использовался вакуумный монохроматор монтировки Сейа-Намиока с разрешением < 0,03 нм<sup>14</sup>. Первый адиабатический потенциал ионизации определялся как точка перелома на кривой логарифма эффективности фотоионизации в припороговой области. Достигаемая точность определения IP в этом методе порядка +0.0I эВ. Как правило, в настоящей работе и в последующих статьях данной серии использовались коммерческие реактивы. Чистота реактивов проверялась методом газожидкостной хроматографии. Перед снятием спектра образцы повторно вымораживали жидким азотом, откачивали и снова расплавляли.

ФЭС алифатических спиртов, измеренные указанной методикой, представлены на рис. І. Значения адиабатических и вертикальных IP, определенных из этих спектров или измеренных нами методом фотоионизации, приведены в табл. І. Туда же для сравнения включены и некоторые литературные данные по ФЭС ряда других спиртов.

Квантовохимические расчеты молекул полуэмпирическим методом ППДП/2 выполнены с использованием оригинальной параметризации Попла и Бевериджа<sup>I5</sup>. Использовались предложенные в<sup>I6</sup> длины связей: ОН = I.034, CO = I.367, CC = I.457, CH = I.II9, CF = 1.343, CCI = 1,67, C = N = 1,191, CC = I.425, C = C =I.205,  $\equiv$ C - H = I.092. Все валентные углы принимались тетраедрическими, за исключением линейных цепей тройной связи. Вопросы, связанные с конформацией молекул, обсуждаются в тексте, где приведены также значения полной энергии.

В случае (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH и (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH проведен неэмпирический расчет на базисе STO-3G используя программу Гауссиан 82<sup>17, 18</sup> с полной оптимизацией геометрии методом градиентов.

### Обсуждение результатов

В ряде статей нами изучалось влияние электроотрицательного заместителя на центр реакции или ионизации<sup>13</sup>, <sup>21</sup>. При этом установлены некоторые эмпирические взаимосвязи между различными энергетическими параметрами (сродство к протону, потенциалы ионизации валентных и внутренних оболочек и т.д.), а также зависимость последних от строения. Эти соотношения можно использовать для определения одних параметров, если известны остальные, или для идентифицирования предполагаемого центра, если известна пара таких параметров. Как первая, так и вторая задача имеют важное значение для понимания сущности изучаемых процессов.

Так, в одной из предыдущих статей<sup>I36</sup> нами установлена для различных классов соединений довольно общая линейная зависимость между энтальпией газофазной реакции

 $B + H^+ \longrightarrow BH^+$ 

(сродство к протону РА молекулы В) и IP того же центра. Такая зависимость иллюстрируется на рис. 2, где включены все спирты (IO штук), РА и IP которых известны к настоящему времени. Математически указанная зависимость для адиабатических и вертикальных IP соответственно имеет вид (IP в электронвольтах, а РА в килокалориях на моль):

$$IP_{a} = -0.076(0.007)PA+25.02(1.33); r = 0.972;$$
  
s = 0.13 3B; s% = 7.4; n = 10 (1)

 $IP_{v} = -0.070(0.003)PA + 24.14(0.61); r = 0.993;$ s = 0.06 3B; s% = 4.1; n = 10 (2)

где

r -- коэффициент корреляции,

а -- стандартное отклонение, s% =  $(s / \Delta IP_{max})$ 100, где  $\Delta IP_{max}$  -- максимальный диапазон изменения коррелируе-

мой величины, а в число точек. Использована шкала<sup>136</sup> РА, стандартизированная относительно амиака, РА которого принято 207 ккал/моль. Во всех случаях уравнениям (I) и (2) удовлетворяют первые IP спиртов, за исключением HC = CCH<sub>2</sub>OH, в котором экспериментальному РА соответствует второй IP = I0.92 эВ.

Поскольку измерения IP непосредственные и абсолютные в шкале энергии, то зависимости типа (I) и (2) могут быть использованы для предсказания экспериментально пока не определенных значений РА для спиртов с электроотрицательными заместителями. Вычисленные этим методом на основании данных по IP из табл. I значения РА приведены в табл. 2.

Существует также зависимость между IP валентных электронов, относящихся к неподеленным парам, докализованным на атоме кислорода и энергией связи E<sub>B</sub> внутренних оболочек того же атома, определяемой методом ЭСХА<sup>I36</sup>. Зависимость (3)

> IP =  $1.126(0.048) \mathbb{E}_{B}(01s) - 596.01(26.41);$  (3) r = 0.985; s = 0.15  $_{3B}$ ;  $_{5\%} = 4.7$ ; n = 18.

		STO-3G	0		CNDO/	2 B
0/1 3- A		3-	MO	3-	OW	
I. 10.64 II.89 3a"	ц	9.57	38,11	I4.35	38.1	ц
2 I2 I8 I3 I5 I0a	600 BI	IO, 78	IOa'	I5.50	781	600 60H
3. I3. 21 I4. 22 2a"		I2.85	9a1	I6.98	6a'	6 CH 600
1 4. 13.86 14.37 9a'	St CHIN	I3.20	2ª"	I8, I9	2ª"	D'G COG
5. (I4.5) I5.32 8a	6003 600	I3.89	88	20,65	5a'	Em no is
6. I5.85 I7.64 Ia"	NA , NA	I6,37	Iall	24. II	4a'	Con Con Con
7. 17.35 18.72 7a'	CHI CHI	I6.52	78'	25.67	Iall	N CH
8 20 7	TPA -	21.63	68	28.07		Zmo
9 24 2		26.3I	5a	36.94		

B) STE PEDOTE ,  $E_{TOT} = -37.2772$  reprint

таблицы I	ncu hcu hcu hcu hcu hcu hoo fco fco fco fco fco fco fco fco fco f
кение	MO MO 981 581 581 581 181 181 181
подоці	-£ 13,81 13,85 15,01 15,87 15,87 16,50 19,41 21,44 22,49 26,70
3. CICH2CH2CH	+-316.6       -£       -6       46     12.11       46     12.11       59     12.68       57     13.51       57     13.51       57     16.30       68     16.83       78     16.83       78     18.17       78     19.17       61     78       78     19.17       79     19.17
	П 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
	MO/2 6 4a" no 9a" 6cc 60H 3a" no foc 60H 7a" n <sub>F</sub> no 2a" n <sub>F</sub> no 2a" n <sub>F</sub> foc 60H 6a" 6cg 60H
E CH	-E 14.65 15.36 17.19 17.46 19.39 21.72 23.31 23.31
FOH 20H	П <sup>а</sup> 11.05 12.65 13.09 13.09 15.00 16.00 16.00
5	+ ແຫ່ ເພິ່ນ * 5I

а) настоящая работа (IP<sub>a</sub><sup>(I)</sup> = IO.66); см. также<sup>9</sup>. IO
 из работы
 в) эта работа. Е<sub>тот</sub> = -52.6964 гартри

эта работа; Е<sub>тот</sub> = -64.2545 гартри а из работы<sup>9</sup> 6

3	02/0	1	No di		CNDO/2	>
	MO		A.,	φ	OW	
0 I5.60 1	2ª 6 00	6 OH I.	II. 32	I3.75	6a II	ц
9 I6.02	7a no	3	I2.I	I4.39	IIa	Scot Son
9 I8.87 1	1a <sup>1</sup> 6 <sub>C0</sub>	3.	I2.85	I5.54	IOa	STON' GOC
5 I9.44	6a nr	£.		I6.85	58 !!	TCN
I 19.70	Oal PF	ີດ.		I7.39	981	O CH
I 21.10	5a" "P	.9	I4.38	I7.46	42	<sup>b</sup> 0
9	9a' 6'H	. n.p. 7.		I9.04	Bal	Na
		8	I6.30	I9.88	38 []	ST CH3

-				IP.a	1	2 2 Jongs	
3	MO			•	ų	MO	
13.58	7ª II	LU LU LU	Ι.	I0 80	I4.85	I3a'	μu
13.65	I2a	LUR	ູ່	11,81	I6. 79	I2a'	Signa, no
13.84	IIa	PC1	<del>.</del>		I7.40	9ª "	PO C
14.34	6a''	<sup>n</sup> C1	4.	I3.26	I9.48	8a.''	n <sub>p</sub>
14.91	5a !!	Da .10	ů.		19.65	IIa	n <sub>P</sub>
15.31	IOa/	<sup>n</sup> C1	6.		20.34	IOa	D.F.
15.96	4a <sup>11</sup>	<sup>n</sup> 0, <sup>n</sup> c1	7.		20.71	78"	0 OH
17.54	9a /	HO	ω.		20.96	6a'l	
18.53	8ª //	009: 100 g	9.		21.24	5a <sup>11</sup>	
19.17	3ª 1	Da 10a	I0.	I5,38	21,83	9a.	
21.55	7a/	Pi0	II.		22.24	4a."	
22.14	68	600	12.	I6.83	24.33	8ª	

$-E$ $KO$ $-E$ $KO$ $-E$ $KO$ $-E$ $KO$ $-E$ $KO$ $-E$ $KO$ $14.15$ $3a^{11}$ $n_{0}$ $T_{CC}$ $1$ $10.25$ $13.52$ $6a^{11}$ $n_{0}$ $15.46$ $8a^{11}$ $T_{CO}$ $2$ $11.48$ $14.04$ $10a^{11}$ $6c^{00}$ $6a^{11}$ $17.38$ $2a^{11}$ $6a^{11}$ $5a^{11}$ $14.04$ $10a^{11}$ $6c^{00}$ $6a^{11}$ $17.38$ $2a^{11}$ $n_{0}$ $f_{CO}$ $4$ $12.75$ $17.08$ $5a^{11}$ $n_{0}$ $20.54$ $6a^{11}$ $f_{CO}$ $4$ $17.18$ $4a^{11}$ $f_{CO}$ $6a^{11}$ $22.638$ $5a^{11}$ $f_{CO}$ $17.18$ $4a^{11}$ $f_{CO}$ $6a^{11}$ $25.744$ $4a^{11}$ $T_{CH2}$ $6a^{11}$ $7.14407$ $19.89$ $3a^{11}$ $n_{0}$ $6a^{11}$ $25.774$ $4a^{11}$ $T_{CH2}$ $6a^{11}$ $7.14407$ $19.89$ $3a^{11}$ $9a^{11}$ $6$	-E MO -E MO 13.52 6a <sup>11</sup> 14.04 10a <sup>1</sup> 15.88 9a <sup>1</sup>	000 000 PP
<b>6</b> NO <b>6</b> NO <b>7</b> NO <b></b>	-E M0 13.52 6a <sup>11</sup> 14.04 10a <sup>1</sup> 15.88 9a <sup>1</sup>	0000 000 P
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	I3.52 6.1 I4.04 I0.1 I5.88 9.1	P.O. 60H
5.46 8 <sup>a</sup> $T_{CO}$ no 2. II.48 I4.04 IO $0^{a}$ $0^{CC}$ $0^{a}$ 5.50 $7a^{b}$ $0^{CO}$ no 2. II.48 I4.04 IO $0^{a}$ $0^{CC}$ $0^{a}$ 7.38 $2a^{b}$ $0^{CO}$ 3. I2.39 I5.86 9. $0^{c}$ $0^{c}$ 7.38 $2a^{b}$ $0^{c}$ $12$ $75$ 17.86 5. $12$ $76$ 5. 13.20 I7.18 $4a^{b}$ $7^{CH}$ 5.08 Ia <sup>b</sup> $7_{CH}$ $0^{c}$ $13.64$ I7.61 8. $0^{c}$ $0^{c}$ $0^{c}$ 5.08 Ia <sup>b</sup> $7_{CH}$ $7$ 14.07 19.89 $3a^{b}$ $0^{c}$ $0^{c}$ 5.74 $4a^{b}$ $7_{CH}$ $8$ 14.60 20.20 $7a^{b}$ $0^{c}$ 7.84 $2a^{b}$ $1^{c}$ $0^{c}$ $10$ 15.89 23.88 6. $5a^{b}$ $7^{c}$ $0^{c}$ 7.84 $2a^{b}$ $10$ 15.89 23.88 6. $5a^{b}$ $7^{c}$ $0^{c}$ 7.84 $2a^{b}$ $10$ 15.89 23.88 6. $5a^{b}$ $5^{c}$ $0^{c}$ $0^{c}$	I4.04 I0a <sup>1</sup> I5.08 9a <sup>1</sup>	9000 6 OH
6.50 $7a^{1}$ 6.04 3. 12.39 15.86 9. 600 7.38 $2a^{1}$ b. 7.01 5. 17.86 5. 7. 7.00 0.54 6. 6. 13.20 17.18 4. 7. 60 2.83 5a^{1} 6. 6. 13.64 17.61 8. 6. 7. 7. 14.07 19.89 3. 7. 80 5.74 4. $T_{CH_{2}}$ 6. 13.64 17.61 8. 6. 6. 7. 14.07 19.89 3. 7. 6. 6. 7. 14.07 19.89 3. 7. 6. 6. 7. 14.07 19.89 3. 7. 6. 6. 7. 1. 16.68 20.20 7. 7. 7. 16.68 20.20 7. 7. 7. 16.68 20.20 7. 7. 7. 16.68 20.70 7. 7. 16.68 20.70 7. 7. 16.68 20.70 7. 7. 6. 7. 7. 16.68 20.70 7. 7. 16.68 20.70 7. 7. 6. 7. 7. 16.68 20.70 7. 7. 7. 6. 7. 7. 16.68 20.70 7. 7. 7. 6. 7. 7. 7. 7. 7. 6. 7. 7. 7. 7. 6. 7. 7. 7. 7. 7. 6. 7. 7. 7. 7. 7. 6. 7. 7. 7. 7. 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 7. 7. 7. 7. 84 7. 7. 7. 7. 7. 7. 7. 7. 7. 7. 7. 7. 7.	I5.88 9.1 17.88 5.1	000
7.38 $2a'' n_0$ , $\pi_{GG}$ 4. 12.75 17.88 5a'' $n_0$ 0.54 6a' $6_{GO}$ 5. 13.20 17.18 4a'' $\pi_{GH}^{T}$ $6_{GH}^{T}$ $7$ 14.07 19.89 3a'' $n_0$ $6_{GH}^{T}$ $6_{GH}^{T}$ $6_{GH}^{T}$ $7$ 14.07 19.89 3a'' $n_0$ $6_{GH}^{T}$ $6_{GH}^{T}$ $7$ 14.07 19.89 3a'' $n_0$ $6_{GH}^{T}$ $7$ 7.84 2a' $\pi_{GH}^{T}$ $7$ $6_{GH}^{T}$ $7$ $6_{GH}^{T}$ $7$ $6_{GH}^{T}$ $7$ $6_{GH}^{T}$ $7$ $6_{GH}^{T}$ $7$ $6_{GH}^{T}$ $7$ $7$ $7$ $12$ $8$ 23.70 2a'' $n_0^{T}$ $7$ $6_{GH}^{T}$ $7$ $7$ $12$ $10$ 15.89 23.85 6a'' $\pi_{GH}^{T}$ $7$ $6_{GH}^{T}$ $7$ $6_{GH}^{T}$ $7$ $7$ $11$ 16.68 24.70 5a'' $6_{GH}^{T}$ $5_{GH}^{T}$ $5_{GH}^{T}$ $5_{GH}^{T}$ $5_{GH}^{T}$ $7$ $6_{GH}^{T}$ $7$ $6_{GH}$	17 PR 5.1	\$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	*0 0°.1	0
22.83 5a' $\mathbf{G}_{CH}$ 6. 13.64 17.61 8a' $\mathbf{G}_{CH}$ 6.04 55.08 1a'' $\mathbf{T}_{CC}$ $1_{1}_{CH}$ 7. 14.07 19.89 3a'' $\mathbf{P}_{0'}$ $\mathbf{G}_{CH}$ 55.74 4a' $\mathbf{T}_{CC}$ 5. 14.07 19.89 3a'' $\mathbf{P}_{0'}$ $\mathbf{G}_{CH}$ 55.74 4a' $\mathbf{T}_{CH}$ 9. 15.56 23.70 2a'' $\mathbf{T}_{CH}$ $\mathbf{G}_{CH}$ 31.86 3a'' $\mathbf{T}_{CH}$ 9. 15.56 23.70 2a'' $\mathbf{T}_{CH}$ $\mathbf{T}_{CH}$ 37.84 2a' 10. 15.89 23.88 6a' $\mathbf{T}_{CH}$ 11. 16.68 24.70 5a' $\mathbf{G}_{CO}$ , $\mathbf{T}_{CH}$	I7.18 4a <sup>II</sup>	Line and the second sec
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	17.61 8a <sup>1</sup>	6 CH 6 CH
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	19.89 3a <sup>ll</sup>	PO' 6CH
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	20.20 7a	6 CH
7.84 2a' IO. I5.89 23.88 6a' $n_{\rm CH}^{\rm M3}$ II. I6.68 24.70 5a' $6_{\rm CO}^3 n_{\rm CH}^{\rm M3}$	23.70 2ª <sup>II</sup>	and is
II. I6.68 24.70 5a <sup>1</sup> 6 co <sup>3</sup> f cH <sub>3</sub>	23.85 6a <sup>1</sup>	Sun 3
	24.70 5a <sup>1</sup>	6 co3 11 CH3
	бота, Е <sub>тот</sub> = -54.6	489 гартри
(метод PI); 51 (метод 23C). 51 (метод 23C).		
та; см. также <sup>19</sup> а) из работи	E O	I7.6I 8a' 19.89 3a' 20.20 7a' 23.70 2a' 24.70 5a' 24.70 5a' 7a' 24.70 5a'

1	a dr			~	6 maria 6		1 8 91	1150	9 0100	
	A	5-1-2-	1	3-	ND0/2 ~		A	-5	OW	
н	10.36	II 60	рО	I3.94	рC	I.	I0.70	IJ EI	IOa"	nc1 occ1
N.	II 75	I2.48	ورن ورن	I4.58	0,0	\$.		I3.35	I5a'	nc1 6 cc
°	12.58	I3.94	E CH	I6 I9	000	ю.	II.30	I3, 50	I4a'	<sup>n</sup> C1
4.	13.06	I4 42	600	17.47	JCH.	4.		I4. I4	9a''	<sup>n</sup> C1
5.	I3 66	I4.62	ST CH	I8 43	n. 3	5.		I4.60	Ball	nc1 no
<b>9</b>	I4.0	I4 89	L CHI CHI	I9.04	JT CH	.9		15.10	I3a'	p <sub>C1</sub>
2.	II GI	I6.49	L CHI O	22.77	C mg	7.		I5.32	7ª"	nc1, no
00	I5 88	I6.99	6.00	23.35	5 5	°.	12.45	I6.02	I2a'	no, ncl
б	17.22	I9.08	6 CH	24.84		6	I3.48	I7.3I	IIa'	D O I
			1		5	10°		07.71	6a #	D D
						п.		I8.09	5a'll	CH.
						I2.		I8.48	TOa'	6 CH 6 CO1
						I3.	I5.93	20.77	48"	T OH.
						I4.		21,19	9a /	0
						I5.	17.42	22,26	Ba'	0
1									111	
(1	из работы	IO				a) 1	настояща	LE padore	a (IP <sup>(I)</sup>	= 10,38)
(0	STA PAGOT	B. E.	= -45.9647	7 FEDTON		(9)	PTE DEGC	TE. E	= -100	.9795 гартом
		LCLL.							F	

## Продолжение таблицы І

12. (CF3)3COH

				1		
	Been	STO-3	дб	-	GNDO/2	B
	IP	-8	MO	3-	МО	
Ι.	12.58	9.5I	24 <b>a</b> <sup>11</sup>	15.75	19a″	no
2.	I3.85	10.22	33a'	16.18	24a'	OCC, OCH
3.		I2.59	23a 11	I8.7I	23a'	000
4.		I2.66	32a1	20.31	I8a <sup>#</sup>	n <sub>o</sub> , n <sub>F</sub>
5.	I5.88	I2.79	22a"	20.4I	17a"	n <sub>F</sub>
6.		13.29	3Ia'	20.45	22a'	n <sub>F</sub>
7.		I3.44	21a"	20.63	16a"	n <sub>F</sub>
8.		I3.47	30a/	20.73	2Ia'	n <sub>F</sub>
9.		I3.58	20a"	20.88	20a'	n <sub>F</sub>
IO.		I3.59	29a1	21.26	15a"	n <sub>U</sub>
II.		I3.80	19a"	21.58	I9a'	6 OH
I2.		13.89	28a'	21.94	I4a"	n <sub>F</sub>
I3.		I4.03	I8a"	22.14	I3a"	n <sub>F</sub>
I4.		I4.II	I7a"	22.15	I8a/	n <sub>F</sub>
I5.		14.12	27a1	22.49	I2a"	n <sub>F</sub>
I6.		I4.39	I6a"	22.52	I7a'	D <sub>F</sub>
17.	I6.93	I4.40	26a'	22.60	IIa"	n <sub>F</sub>
I8.	17.51	I5.06	25a'	22.77	I6a'	σ <sub>OH</sub> , <sup>n</sup> F

- а) настоящая работа ( $IP_a^{(I)} = I2.25$ ) б) эта работа,  $E_{TOT} = -II06.3806$  гартри в) эта работа,  $E_{TOT} = -297.56I4$  гартри

# Продолжение таблицы І

13. (OF3)20HOH

	a a	STO-3	Gб		CN	D0/2 B	
	Tb -	3-	MO	3-	MO		
Τ.	12.21	9.97	18a."	15.80	I4a "	n	-
2.	13.8	II.5I	23a'	16.II	178'	CC OH	
3.	15.6	12.98	17a#	I8.9I	I6a'	<b>6</b> 00	
4.		13.06	16a"	19.98	I3a"	na	
5.		I3.08	22a'	20.02	I2a <sup>#</sup>	n	
6.		13.10	2Ia <sup>1</sup>	20.15	I5al	n. N	
7.		13.15	I5a H	20.42	I4a!	5 m	
8.		I3.57	I4a."	20.99	IIa"	no	
9.	I5.8I	I3.63	20a'	21.56	I3a'	no, np	
10.		I4.II	I9a'	21.67	IOa"	n <sub>F</sub>	
II.		14.24	I3a"	21.96	I2a'	r n <sub>r</sub>	
12.		I4.38	I8a	22.08	9a <sup>#</sup>	r n <sub>p</sub>	
13.		I4.39	I2a'	22.24	IIa	np	
14.	16.72	14.62	I7a'	22,53	8a <sup>#</sup>	n <sub>F</sub>	
15.	I7.4I	I5.46	16 <b>a'</b>	23.23	IOa'	n	
I6.		17.71	IIa"	24.38	9a'	6 CM	
17.		17.87	15a'	25.2I	78	np	
18.		I8.06	IOa"	26.36	6 <b>a."</b>	np	
I9.		I8.46	I4a	27.3I	8a'	n <sub>F</sub>	
20.		19.13	9a″	27.85	5 <b>a</b> <sup>#</sup>	n <sub>F</sub>	
21.	2I <sup>г</sup>	19.37	I3a'	28.2I	7a	n <sub>F</sub>	
22.	22.8 <sup>г</sup>	21.42	I2a'	29.65	6 <b>a'</b>	б <sub>СН</sub>	
а) н С	астоящая	работа	(IP <sup>(I)</sup>	= II.94,	IPa(2)	= 13.23);	

б) эта работа, Е<sub>тот</sub> = -775.4753 гартри
в) эта работа, Е<sub>тот</sub> = -207.9051 гартри
г) из работы<sup>8</sup>

Продолжение таблицы Ī

	14. (CF3	) 3 CCH 2 OH		
	IPv -	-2	CNDO/26 MO	
-	TT CO	TE DO	02.11	2
1.	11.00	15.70	238	10
2.	***	10.23	238	O CC
3.	13.09	16.98	228	OCC, OCH
4.		17.52	22a	n <sub>O</sub>
5.	I4.I9	19.45	211	GCO
6.		20.25	214	<sup>n</sup> F
7.		20.29	204	n <sub>F</sub>
8.		20.35	20 <b>a</b> '	n <sub>F</sub>
9.		20.39	19 <b>a'</b>	D <sub>F</sub>
IO.		20.49	I8a'	n <sub>F</sub>
II.		20.49	19 <b>a</b> ″	n <sub>F</sub>
12.	I5.7I	21.35	17a	500
13.		21.76	I8a"	00
T4.		21.92	16a'	
T5.		21.98	17a"	
16		22.04	I5a	
17		22.36	T64"	
TR	T6 58	22 49	T5a <sup>#</sup>	
TQ.	10.00	22 51	T4a"	
20		22 71	T4e'	
AU.		22 OT	T3e <sup>#</sup>	
£1.	TO AG	22 54	TOA	
22.	17.40	24 10	TT.	
23.		25 00	TOO	
24.	70 .00	20.77	TOL .	
25.	18.68	25.88	92	

a) настоящая работа  $(IP_{a}^{(I)} = II.48)$ 6) эта работа,  $E_{TOT} = -306.2476$  гартри

Продолжение таблицы І

15. n-PrOH

-	Iv	L	1-31G <sup>a</sup>	CNDO	/20
					МО
I.	10.49	II.80	<sup>n</sup> o	I4.24	4a" n <sub>0</sub>
2.	II.70	I2.4I	o'cc	14.39	9a' OCC
3.	12.24	I3.09	TCH JCH	I5.82	3a" no, JICH_
4.	I2.79	I3.36	6 co 2	16.32	8a' A
5.	I3.4	I4.44	ST CH, no	17.67	7a' 50H
6.	14.52	I5.73	600 <sup>3</sup>	20.8I	2a no, STCH.
7.	I5.3	I5.9I	ST CH , ST CH	22.33	6a 600
8.	16.03	17.67	ST CH 2	23.18	5a' ST CH . 1 O CH
9.	17.23	19.14	€ OH	27.88	Ia SOH2

а) из работы<sup>10</sup>

б) эта работа, Е тот = -45.9634 гартри

Продолжение таблицы І

16.01CH\_CH\_(Br)CHOH 17.C\_F\_CH\_OH 18.H\_NCH\_CH\_OHª 19.H\_NOHª

	IPO		IP B		IP <sub>v</sub> <sup>r</sup>		IP J	
I.	I0.36	I.	II.62	Ι.	9.71	I.	10.56	
2.	I0.69	2.	13.23	2.	10.54	2.	II.69	
3.	II.23	3.	I4.87	3.	II.98	3.	12.04	
4.	12.4	4.	I5.8	4.	I2.92	4.	I2.63	
5.	13.16			5.	I4.07			
6.	I6.66			6.	I5.33			

а) спектр будет обсужден детально в следующих статьях дан-ной серии

- б) настоящая работа ( $IP_{a}^{(I)} = I0.3I$ ) в) настоящая работа ( $IP_{a}^{a}(I) = II.20$ ) г) настоящая работа ( $IP_{a}^{a}(I) = 8.96$ ); см. также<sup>IO</sup>, I8 д) настоящая работа ( $IP_{a}^{a}(I) = I0.00$ ); см. также<sup>IO</sup>.



Рис. І. Фотоэлектронные спектры некоторых спиртов.



Рис.І. (Продолжение).

### Таблица 2

Вычисленные на основе уравнений (I) и (2) значения РА (ккал/моль) для некоторых спиртов с электроотрицательными заместителями (ср. также с<sup>13</sup>)

(CF2) CHCH	170.4	C_F_CH_OH	178.0
(CF3) COH	165.1	C F, CH OH	178.9
HD HOSE (TT)	178.0	CICH_CH_OH	189.1
OC130Me2CH	192.0*	NCMe2COH	183.1

иллюстрируется рис. З, где соответствующая прямая определена для молекул спиртов и эфиров, не содержащих структурных элементов, способных к резонансному взаимодействию. Вода и  $F_0$  не удовлетворяют уравнению (З). Примечательно, что зависимости (З) удовлетворяют также точки для сложных эфиров и органических кислот при условии, что за центр ионизации принят  $sp^3$ -кислород гидроксильной или алкоксильной группы. соответственно. В этом случае за потенциал ионизации неподеленной пары кислорода принимается IP второй полосы в спектре молекул, который на основе расчетов интерпретируется обычно как  $\mathcal{T}$ -MO.

Исследуемые соединения способны к образования водородных связей с неподеленной парой кислорода. Можно предполагать, что в случае ярко выраженной локализации пар должна соблюдаться, по крайней мере, симбатная зависимость между энергией связи указанных электронов и энергией образования водородной связи. Однако гораздо больше данных, по сравнению с энергией водородной связи, имеется о сдвигах частоты валентных О-Н-колебаний фенола при комплексообразовании с основаниями. Принято считать<sup>22</sup>, что сдвиги фенола  $\Delta V_{PhCH}$ в некотором приближении характеризуют общую основность осно-

<sup>&</sup>lt;sup>ж</sup> Предсказанные РА для О1СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>ОН и СС1<sub>3</sub>СМе<sub>2</sub>ОН основаны на предположении, что первый IP этих соединений относится к неподеленной паре кислорода.

вания (так называемые В-параметры основности растворителей). Выше отмечалось наличие линейной зависимости между газофазной основностью (сродством к протону) и потенциалом ионизации различных оснований. Вполне аналогичная, хотя в данном случае весьма приближенная линейная зависимость соблюдается и между параметром  $\Delta V_{PhOH}$  и потенциалом ионизации алифатических спиртов и фенола.

Как видно из рис. 4, существенно отклоняются от общей прямой точки для метанола и  $CC1_{3}M_{\Theta_2}CCH$ . Статистическая обработка имеющихся данных (сдвиги фенола в  $CCI_4$  заимствованы главным образом из работы<sup>23</sup>) приводит к уравнению (4) (IP измеряется в этом уравнении в электронвольтах, а ИКсдвиги в обратных сантиметрах).

 $IF_{v} = -0.009(0.001) \Delta \hat{v}_{PhOH} + 12.62(0.13); r = 0.980;$ s = 0.113B; n = 11; s% = 7,5 (4)

Уравнение (4) может быть использовано для проверки правильности интерпретации  $IP(n_0)$  в ФЭС или же наоборот для предсказания сдвигов фенола на основе имеющихся  $IP(n_0)$ . Так, на этом основании в табл. З в грубом приближении предсказаны В-параметры растворителей для некоторых спиртов.

### Таблица 3

Вычисленные на основе уравнения (4) значения В-параметров растворителей (в единицах см<sup>-I</sup>) для некоторых спиртов

В органической химии широкое применение в количественной обработке различных энергетических параметров нашли корреляционные уравнения, нередким достоинством которых является интерпретация энергетических величин в привычных для химиков терминах эффектов заместителей. В результате стати-



Рис. 2. Зависимость вертикальных IP спиртов от их сродств к протону. Стрелки указывают значения IP для некоторых спиртов с электроотрицательными заместителями, использованными для предсказания PA для этих оснований (см. текст).



Рис. 3. Зависимость IP неподеленных пар sp<sup>3</sup> кислорода от энергии связи 1s электронов этого же кислорода для некоторых кислородсодержащих соединений.



Рис. 4. Зависимость IP(n<sub>0</sub>) спиртов от сдвигов частот валентных колебаний ОН-группы фенола при комплексообразовании со спиртами в ССL<sub>4</sub>. Стрелки указывают значения IP, использованные для оценки параметров △V<sub>PhOH</sub> в случае некоторых спиртов (см. табл. 3).

стической обработки данных по адиабатическим (IP<sub>a</sub>) и вертикальным (IP<sub>y</sub>) потенциалам ионизации методом наименьних квадратов авторами данной работы предложено<sup>ISA</sup> многопараметровое уравнение, выражающее зависимость IP от факторов строения молекулы (индукционный ( $G^{\times}$ ), поляризационный ( $\Delta$ R), резонансный ( $G^{\circ}_{R}$ ) эффекты и числа водородных атомов, связанных непосредственно ( $n_1$ ) или в «с-положении ( $\Delta$ n<sub>2</sub>) к центру ионизации):

$$IP = IP_0 + a_1 \sum \delta^* + a_2 \sum \Delta R + a_3 \sum \sigma_R^0 + a_4 n_1 + a_5 \Delta n_2$$
(5)

В рамках уравнения (5) данные по IP<sub>a</sub> и IP<sub>y</sub> для спиртов и воды описываются следующими уравнениями (см. также рис. 5):



Рис. 5. Зависимость исправленных за счет остальных факторов строения IP, спиртов от индукционных констант Таф-та  $\Sigma \sigma^*$ .

 $IP_{a} = 10.78+0.528 \int \sigma^{*} - 0.045 \sum \Delta R + 3.803 \sum \sigma_{R}^{0} - 0.876n_{1}$ (6) R = 0.964; s = 0.133B; s% = s/ $\Delta I_{max}$  = 5.4; n = 18

$$IP_{V} = 9.23+0.776 \sum \delta^{*} - 0.027 \sum \Delta R + 1.114 \sum \delta_{R}^{0} + 1.215n_{1} + 0.049 \Delta n_{2} R = 0.990; s = 0.0638; s\% = 2.3; n = 19$$

Применение уравнений (6) и (7) для вычисления IP(n<sub>o</sub>) для исследуемых соединений приводит к значениям, совпадающим в статистически допустимых пределах (определяемые стандартным отклонением <sub>s</sub>) со значениями, определенными из первых полос в ФЭС. Значительный интерес представляет молекула C1CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(Br) CH, содержащая три различных атома с неподеленными парами электронов. Уравнение (7) дает значение  $IP(n_0) = II.I5$  эВ, которое близко значению энергии ионизации, определенной из третьей полосы (II.23 эВ). Для атома брома из-за спин-орбитального взаимодействия ожидается расщепление линии, которое в НВг составляет 0,33 эВ. Расстоличе между энергиями двух первых полос в ФЭС рассматриваемого соединения составляет точно 0,33 зВ, а среднее арифметическое энергий I0.53 эВ. Среднее значение с учетом спин-орбитального взаимодействия, вычисленное по уравнению (IO) из табл. 2 в статье <sup>I3</sup>д, 20  $IP(n_{Br}) = I0.72$  зВ, а расчет по уравнению (9) той же таблицы дает  $IP(n_{C1}) = II.IO$  зВ. Можно заключить, что третья полоса в спектре исследуемой молекулы образуется за счет перекрывания двух линий  $IP(n_0)$  и  $IP(n_{C1})$ . Уравнение (9), использованное выше, также применимо для вычисления средних значений  $IP(n_{C1})$  в других соединениях, например в случае  $C1CH_2CH_2CH$  I2.36 (из спектра I2.16), в случае  $CC1_3CH_2CH$  I2.36 (из спектра I2.16),

Некоторую опорную точку представляют зависимости IP от строения также в случае СN-содержащих соединений для определения  $IP(n_N)$  этой группы в спектрах. Так, уравнение (8) из этой же таблицы из указанной работы <sup>I3д</sup> дает в случае СNCMe<sub>2</sub>CH для  $IP(n_N) = I3.68$  эВ. Некоторое противоречие получается в случае HC = CCH<sub>2</sub>OH. Вычисление по уравнению (2) используя экспериментальное значение PA этого соединения и принимая, что центром основности в данном случае является кислород, приводит к  $IP(n_N) = I0.86$  эВ, что совпадает с энергией второй полосы в ФЭС (I0.92 эВ), в то время как по уравнению (7) получается II.40 эВ, что соответствует приблизительно энергии третьей полосы (II.53 эВ).

В спектрах алкилзамещенных спиртов можно ожидать полвления интенсивной острой полосы несвязывающих 2p-электронов кислорода соответствующей  $IP(n_0)$ , серии широких линий, характерных алканам, и линий, связанных с электронами связей С-О и О-Н.

Однако соответствующая IP(n<sub>o</sub>) полоса гораздо шире в спиртах, чем можно было бы ожидать для неподеленных пар. Такое расширение растет с ростом объема алкильной группы, а в некоторых случаях появляется тонкая структура, что свидетельствует о значительной заселенности высоколежащих колебательных уровней. Объясняется это связывающим характером соответствующих орбиталей или делокализацией неподеленных пар.

При перфторировании вертикальное возбуждение становится заметно менее вертикальным, что выражается в значительном расширении соответствующей полосы. Это явление проявляется в ряду  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_4$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{CCH}$  и подтверждается квантовохимическими расчетами. Так, расчеты метода ШПДП участия 2р-АО кислорода в составе высшей занятой орбитали дают  $n_0$ -характер для Etch-- 43%,  $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$  -- 41%,  $(\text{CF}_3)_3\text{CCH}$  -- 27%.

IP молекулы является мерой разницы в энергиях образования молекулы и молекулярного иона (катион-радикала). Замещен ние водорода в молекуле на алкильную группу приводит к стабилизации иона (понижается IP), в то время как при фторзамещении эффект обратный. Так как поляризуемость атома водорода мало отличается от поляризуемости фтора, видимо, и метильная группа сравнима в этом отношении с СF<sub>3</sub> -группой<sup>I3д</sup>. Эффект замещения метильной группы на СF<sub>3</sub> -группу сводится тем са-мым, в основном, к полярному влиянию. В этом аспекте фтор и СЕ, -группа считаются б-акцепторами, причем эта тенденция частично сбалансирована Л -донорностью. В планарных молекулах замечено<sup>24-26</sup>, что при замещении водорода на фтор имеется гораздо сильнее выраженный эффект стабилизации б-МО, чем Л -МО. Это преимущественно б-стабилизирующее влияние фторзамещения получило название "перфторэффекта" и использовалось успешно для определения последовательности МО в ряде плоских молекул. Преимущество фтора как заместителя заключается еще в том, что он не создает в спектре дополнительных линий ниже 17 эВ и поэтому отпадает проблема разделения новых линий от сдвинутых полос.

В последнее время довольно интенсивному исследованию подвергли более общий "перфторалкильный эффект", а главным образом эффект замещения метильной группы на <sup>СР</sup>3 -группу (см.<sup>27</sup> и приведенные там ссылки. Некоторые другие аспекты перфторэффекта рассмотрены также в работах<sup>21,28</sup>. Перфторал-

кильный эффект сводится к почти равной стабилизации энергий всех МО по сравнению с алкильными соединениями. Это обстоятельство использовалось как исходное для более детальной и точной интерпретации ФЭС алкилзамещенных соединений, в которых широкие бесструктурные С-Н полосы перекрывают весь остальной спектр и серьезно осложняют его анализ. В этом аспекте спектры фторзамещенных соединений представляют особый интерес. В работе<sup>27</sup> постулировано, что при замещении алкильной группы на  $C_n F_{2n+1}$  п- и б -МО центрального атома испытывают параллельный сдвиг без изменения последовательности, энергетических расстояний и типа симметрии МО. Это предположение успешно использовалось для идентификации линий в ФЭС некоторых относительно несложных соединений.

Характерной особенностью исследуемых нами фторсодержащих спиртов является то, что в них  $CF_3$  -группа не присоединена непосредственно к центру ионизации, а разделена проводящим фрагментом (  $-CH_2$  - ,  $\Box CH$ - или  $\equiv C$  - ). Это, видимо, несколько осложняет спектр, хотя и исключает или уменьшает  $\mathfrak{N}$  -донорное влияние фтора (  $\mathfrak{S}$  -акцептор?) Исходя из сравнения спектров алкилзамещенных спиртов и соответствующих фторзамещенных производных удается из спектров довольно логичным образом выделить предполагаемые  $\mathfrak{S}$ -МО. Приписываемые им энергии МО для исследуемых спиртов собраны в таблицу 4. При этом существует некая неопределенность в определении характера локализации МО, с которого происходит ионизация. Мы исходили из интерпретации спектра этанола на базе неэмпирического расчета <sup>10</sup> и принимали последовательность МО по энергии  $n_{o}$ ,  $\mathfrak{S}_{CC}$ ,  $\mathfrak{S}_{OO}$  и  $\mathfrak{S}_{CH}$ .

Квантовохимические расчеты на разных уровнях используются широко для идентификации полос в ФЭС. Часто такая интерпретация является единственно возможной по отношению внутренних МО. При этом и такая интерпретация неоднозначна, так как различные методы расчета приводят нередко к резко отличающимся друг от друга результатам как по отношению энергетической последовательности, так и характера локализации МО. Дело в том, что хотя МО по существу делокализованы, можно во многих случаях выделить довольно обоснованно характер

### Таблица 4

Соединение	n <sub>o</sub>	occ	<b>6</b> 00	σœ
CH_CH_OH	10.64	12.18	I4.5	I5.85
CFCHCHCH	II.70	13.29	I5.35	17.01
(CH_) CHOH	10.36	II.75	I4.0	I5.II
(CF) CHOH	12.21	13,8	I5.8I	16.72
(CH) SCOH	10.25	II.48	13.64	14,60
(CF) COH	12.58	13.85	15,88	16.93
C_H_CH_OH	10.49	II.70	I2.79	I4.52
C2F5CH2CH	II.68	13.2	I4.I	I5.7

Энергии б-орбиталей (в эВ), идентифицированные на основании перфторалкильного эффекта

(несвязывающая МО, или отнесение к электронам определенной химической связи), который в данной МО превалирует. К сожалению, однако, распределение заряда в молекуле и тем самым характер МО в значительной мере зависит от конформации, используемой при расчете молекулы. Выбор правильной конформации для расчета является иногда довольно сложной и не всегда однозначно решаемой задачей.

В табл. І наряду с экспериментальными значениями IP приведены также вычисленные на разных уровнях (неэмпирические расчеты на базисах 4-31G и STO-3G и полуэмпирические методы НАМ/З и ППДП/2) энергии ионизации (-£) по теореме Куупманса.

Между последовательными IP молекулы, определенными из ФЭС и вычисленными энергиями соответствующих МО в рамках применимости теоремы Куупманса, существует линейная зависимость IO, I36, г типа

$$IP_{i} = a \mathcal{E}_{i} + B \tag{8}$$

где а и в -- постоянные.

Таблица 5

Результаты регрессионного анализа спектров согласно уравнению (8)

	Соединение	Метод		р 1	ы	8	8	я
	2	6	4	5	9	2	ω	6
i.	民t OH	HAM/3	I.02(0.03)	0,15(0,51)	0, 996	0.40	2.9	6
		4-316	0.92(0.07)	(0°I)/I 00)	0.987	0.39	5.7	5
		ST0-3G	0.80(0.03)	3,23(0,45)	0.996	0.44	2.6	0
		Inum/2	0.59(0.04)	2.77(0.87)	0.985	0.89	3.5	6
N	FCH_CH_OH	11111/2	0.67(0.06)	I.80(I.05)	0.983	0.44	5.1	2
ω.	CICH CH OH	4-319	0.87(0.04)	0.81(0.64)	0.992	0.32	4°4	σ
	J ,	mun/2	0.54(0.04)	4.00(0.76)	0.980	0.52	7.4	0
4	CF CH2OH	mun/2	I.05(0.I0)	4.60(I.87)	0.983	0.49	7.8	¢Ø
5	CCI,CE,CE	mun/2	0.99(0.04)	0.75(0.69)	0.995	0.30	4.2	OI
9	i-Pron.	4-316	0.91(0.04)	0,10(0,66)	0.992	0.29	3.9	6
		mun/2	0.53(0.04)	3.70(0.77)	0*980	0.49	4.1	σ
2.	HC = CCH2OH	HAM/3	0,98(0.03)	0.83(0.58)	966.0	0 47	3.5	Ø
	2	1011/2	0.68(0.03)	0.75(0.58)	0.995	0.49	2.5	00
8	(CF2) CHOH	STO-3G	0.91(0.02)	3,39(0,36)	0.998	0.24	2.1	6
	1	1111/2	0.69(0.05)	(90 I)44 I	0.988	0.62	4.5	6
.6	t-BuOH	10mm/2	0.49(0.03)	4.52(0.64)	646 0	0.42	3.7	II
Продолжение теблици 5

1	2	e	4	വ	9	5	8	0
10, (CE <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COH		STO-3G	0.84(0.06)	4.96(0.77)	0.992	0.3I	5	
		1111/2	0.66(0.07)	3.59(I.3I)	0,982	0.46	6.6	
11. CC1, CMe, OH		111/2	0,69(0,04)	I.95(0.68)	0.993	0.34	4.9	-
12. NCCMe, CH		1111/2	0.79(0.02)	0.52(0.36)	666 0	0. 11	I. 8	
13. Prol		4-310	0.87(0.65)	(64.0)44.0	0.987	0.37	5.0	
		mm/2	0 46(0 04)	4.91(0.72)	0.977	0,49	3.6	-
14. (CF <sub>2</sub> ) 2008 01		mm/2	0.66(0.03)	I. I5(0.57)	0.996	0.24	2.4	
15. CF3C(OH) 2H		mun/2	0.65(0.04)	0.93(0.70)	0,995	0.27	2 B	



Рис. 6. Сопоставление ФЭС этанола и спектров собственных значений энергии МО, вычисленных различными квантовохимическими методами.

Хотя по абсолютным значениям вычисленные по Куупмансу IP отличаются от экспериментальных даже на несколько электронвольт, зависимость (8) соблюдается довольно четко 136, г. Об этом свидетельствуют также результаты статистической обработки спектральных данных из табл. I (см. табл. 5), а также работы <sup>136</sup>, г. Видно, что использование результатов неэмпирических методов расчета приводит, как правило, к более предпочтительным статистическим параметрам (см. рис. 6). Хорошие показатели в случае метода НАМ/З объясняются тем, что этот метод специально параметризован для расчета таких спектров. Следует обратить внимание на то, что методы на базисе 4-31G и НАМ/З удовлетворяют уравнению (8) с наклонами, наиболее близкими к единице. Это обстоятельство позволяет с определенной достоверностью найти в ФЭС линии, трудноопределяемые из-за перекрывания полос. Статистические показатели для ППДП метода несколько хуже, а наклон прямой колеблется от молекулы к молекуле имея для спиртов среднее значение 0.67+0.17.

Только для спектра метанола все квантовохимические метолы приволят к единой интерпретации как по отношению последовательности, так и по определению характера локализации MO\*: 2a" (n), 7a' (Tom) 6a' (50) 1a"(510H) 5a' (60) Ho yme в вопросе интерпретации спектра этанола такого единства нет. Так, в<sup>19</sup> методом НАМ/З вычислена последовательность МО этанола За", ІОа, 9а', 2а", 8а', Іа", 7а', 6а', 5а', в то время как расчеты<sup>10</sup> на базисе 4-31G приводят к несколько отличающейся последовательности (см. табл. І). Самая стабильная конформация в расчетах всеми указанными методами TDAHC-QH3CH2OH симметрии C3, что совпадает с результатами экспериментальных исследований геометрии этанола методом электронной дифракции (см. литературу в<sup>10</sup>). Расчеты ППДП/2, в свою очередь, приводят к несколько отличающимся от проведенных выше последовательности и характерам MO. Расположение MO молекул спиртов, для которых нами проведены расчеты ППДП/2, указаны на корреляционной диаграмме собственных значений энергий. Существуют и некоторые разногласия в определении IP из ФЭС этанола. Так, авторы работы 10 определяют линию энергией 14.5 эВ, в работе<sup>6</sup> она определяется при 15.20 эВ, а авторы работы в указанной области спектра вообще не замечают этой полосы. Используя зависимость типа уравнения (8) можно утворждать, что все рассматриваемые здесь методы расчета указывают на существование линии соответствующей МО 8а' (по ППДП этой соответствует 5а') с энергией около 14.5 эВ.

Самая стабильная ШДП конформация для галогенэтанолов транс -- XCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH симметрии  $C_s$ . В случае  $\mathbf{x} = Cl$  цис-кон-формация симметрии  $C_I$ , установленная экспериментально на I,8 ккал/моль, менее стабильна, а в случае  $\mathbf{x} = \mathbf{F}$  эта вели-

<sup>\*</sup> Обозначения симметрии МО и доминирующего характера локализации ес как в табл. I, так и в тексте общепринятые (n, T, 6, псевдо-П<sub>СН2</sub> или псевдо - П<sub>СН2</sub>). чина 2.6 ккал/моль. На корреляционной диаграмме (рис. 7) пунктирными линиями связаны МО одинаковой симметрии и, как правило, одинакового характера соседних молекул. Нетрудно заметить, что те МО, которые по нашим эмпирическим предсказаниям ответственны за ионизацию неподеленных пар или связей действительно связаны друг с другом и на диаграмме.

В хлорзамещенных спиртах возникает вопрос о том, какой же превалирующий характер высшей занятой орбитали. Этим может быть либо неподеленная пара кислорода, либо галогена. Для качественного учета влияния замещения должны быть приняты во внимание несколько факторов. Так, в ХСН2СН20Н индукционный эффект должен привести к тому, что IP неподеленной пары кислорода выше, чем в EtCH и при этом для F-замещения выше, чем для G1-замещения. Наблюдавшийся в случае фторзамещения сдвиг можно главным образом приписать индукционному влиянию фтора. В случае же хлорзамещения в учет должен быть принят также и эффект поляризации, который противодействует индукционному и вызывает снижение IPI3д. На этом основании можно ожидать IP(n\_) хлорзамещенного галоидгидрина ниже значения для фторзамещенного, что выполняется только в случае первого IP С1СН\_СН\_ОН. Возможное взаимодействие орбиталей<sup>3</sup> в и всл должно привести к дополнительному сниже-HND IP (n\_)-

ШДП/2 репродуцирует действительно смешивание этих орбиталей, что в случае фторзамещения, естественно, полностью отсутствует. Спин-орбитальное расщепление линии хлора, которое в случае хлористого водорода имеет значение 0.09 эВ для СІСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СН имеет значение того же порядка между второй и третьей линией (расстояние 0,26 эВ). IP электронов С-0 связи должен повышаться из-за индукционного влияния при галогензамещении. В большинстве случаев орбитали связи не свободны от вклада орбиталей С-Н связи или других орбиталей и простым анализом эффектов замещения трудно объяснить их сдвиги. Как по расчетам на базисе 4-31G, так и по методу ШДП/2, спектр собственных значений энергий хлоргидрина имеет две близколежащие линии, которые относятся к высшим занятым орбиталям и имеют характер неподеленных пар хлора. Лишь третья МО имеет характер n<sub>o</sub>. Такое общее правило: в случае хлорсодержащих спиртов высшие занятые МО по квантовохимическим расчетам относятся к неподеленным парам хлора. Интересно отметить, что 4a' МО этанола, которая имеет по ППДП/2  $\sigma_{OH}$ характер при галогензамещении дестабилизируется.

Самая стабильная конфигурация  $CF_3CH_2OH-$  транс симметрии С (цис на I.9 ккал/моль менее стабильна). Во всех рассмотренных конфигурациях наивысшая занятая МО I2a' по ППДП/2 локализована преимущественно на C-C связи, имеет вопреки всем предположениям б, а не n<sub>o</sub> характер. Однако расчет на базисе STO-3G методом Гауссиан 82<sup>IB</sup> с полной оптимизацией геометрии методом градиентов ( $E_{TOT} = -444.5I36$  гартри) все же предсказывает, что высшая занятая МО симметрии 8a'' имеет преимущественно n<sub>o</sub> характер. Возможно, что при наших ППДП/2 расчетах не достигнута самая оптимальная геометрия этой молекулы.

Для <u>CC1</u><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH транс-конформация симметрии с на I,3 ккал/моль стабильнее соответствующей цис-конформации. Высшие занятые MO (см. выше) имеют характер неподеленных пар хлора. Результатом заметного взаимодействия орбиталей неподеленных пар хлора и кислорода является расцепление 7a<sup>#</sup> (n<sub>c</sub>) MO в CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH на 5a<sup>#</sup> (n<sub>C1</sub>, n<sub>o</sub>) и 4a<sup>#</sup> (n<sub>o</sub>, n<sub>C1</sub>) в трихлорзамещенном аналоге. 9a', 8a' и 3a<sup>#</sup> действительно имеют б -характер, как это полагалось на основе эмпирического анализа, но среди них отсутствуют MO с подавляющим б<sub>CO</sub> и б<sub>CC</sub> характером. В образовании большинства MO принимают участие неподеленные пары хлора.

Для ППДП/2 расчета пропинола принимаем конформацию транс- HC = CCH<sub>2</sub>OH симметрии C<sub>3</sub>, для которого имеется также расчет полуэмпирическим методом HAM/3<sup>19</sup>, который приведет к последовательности уровней За"  $\pi_{CC}$ , I2a'  $\pi_{CC}$ , 2a" n<sub>о</sub> IIa', IOa', Ia", 9a'. Сравнивая указанную последовательность с расчитанной методом ППДП/2 (табл. I), бросается в глаза, что в методе ППДП/2 2a" и Ia" сдвинуты на один уровень выше по энергии. Интересно, что по ППДП/2 существует взаимодействие между неподеленными парами кислорода и электронами тройной связи, в результате чего имеется дублет MO За"(по, Псс) и 2а" (по, Псс).

Для исследования перфторалкильного эффекта на электронную структуру молекулы с разветвленной цепью, можно исходить из расчета спектра изопропанола, который по данным эксперимента имеет геометрию гош- (СН3) СНОН симметрии С. Из рис. 7 заметно, что О<sub>СО</sub> МО в молекулах с разветвленными цепями дестабилизируется, а ОСС МО с ростом объема алкильного заместителя приближается к n. МО, что наблюдается и в экспериментальных спектрах. Хотя расчет этой молекулы неэмпирическим методом на базисе 4-31G и полуэмпирическим методом ППДП/2 приводят к несколько различному распределению заряда в молекуле (см. табл. I), эмпирические предсказания в грубых чертах все же подтверждаются эбеими методами. В спектрах молекул со столь большим числом атомов фтора как (СF3) СНОН наблюдается перекрывание полос и определение глубоколежащих IP затруднительно. Учитывал недостатки метода ППДП/2 в интерпретации спектров такого рода, нами проведен также расчет SCF МО этой молекулы на базисе STO-3G с полной оптимизацией геометрии методом градиентов. По расчету ППДП/2 гош-конформация (СF3) СНОН аналогичная геометрии изопропанола на I ккал/моль более стабильна, чем трансконформация. Неэмпирический расчет проведен для транс-конформации. Последовательность ППДП/2 МО отличается тем, что все антисимметрические MO по отношению плоскости симметрии молекулы сдвинуты в сторону высших значений энергий. Интересно, что ППДП/2 17a' МО является б-орбитально как и аналогичная MO в изопропаноле, но уже не с  $\mathcal{G}_{CC}$ , а скорее с  $\mathcal{G}_{OH}$  характером. Как и в изопропаноле MO I6a' ( $\mathcal{G}_{CO}$ ) имеет относительно высокую энергию. Согласно нашим неэмпирическим расчетам (STO-3G базис), в диапазоне MO от I7a" до I7a' (согласно корреляции № 8 из табл. 5 соответствует интервалу от I5.5 до I6.8 эВ в ФЭС, в районе наблюдавшегося перекрывания полос) имеется множество энергетически близколежащих МО.

Для расчета трет-бутанола принята геометрия молекулы симметрии С. В согласии с предсказаниями на базе эффектов алкилфторирования из табл. 4 ППДП/2 МО ба", 10a', 9a', 8a' и 7a' являются б-орбиталями. В результате смешивания б сн



Рис.7. Корреляционная диаграмма ПЦДЛ/2 собственных значений энергии молекул алифатических спиртов. и б<sub>ОН</sub> появляется две МО 8a' и 7a'. Для перфтор-аналога транс -  $(GF_3)_3$ СОН (принята та же геометрия, что и для третбутанола) выполнены расчеты на двух уровнях -- неэмпирические расчеты методом SCF МО на базисе STO-3G и ППДП/2. Как и в предыдущем случае, в спектре этого соединения корреляционная прямая предсказывает изобилие линий в интервале энергии с I5.5 эВ до I7 эВ, что действительно совпадает с участком ФЭС, где линии не разрешены. Довольно четко иллюетрируется постулат с работы о сдвиге энергий МО при перфторалкильном замещении. Действительно (см. рис. 7), при переходе от пропанола к (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH и от трет-бутанола к (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH МО испытывают почти параллельный сдвиг без изменения их последовательности. В это же время из спектра исчезают линии алкильного заместителя и появляется соответствующее число линии фтора.

Корреляционная обработка спиртов собственных значений энергии, вычисленных по неэмпирическому методу SCF MO на базисе STO-3G и по полуэмпирическому методу ППДП/2 приводит к линейным зависимостям (9) и (IO) для  $(CF_3)_2$ CHCH и для  $(CF_3)_3$ CCH, соответственно.

$$-\xi_{\Pi\Pi\Pi\Pi} = I.22(0.05) (-\xi_{3G}) + 4.1I.(0.75); \quad (9)$$
  
r = 0.984, s = 0.75 pB; s% = 4.7; n = 22

 $-\boldsymbol{\mathcal{E}}_{\Pi\Pi,\Pi\Pi} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{I8}(0.06) \ (-\boldsymbol{\mathcal{E}}_{3G}) + 5.02(0.88)$ (I0)  $\mathbf{r} = 0.972, \quad \mathbf{s} = 0,58 \ \mathbf{sB}; \ \mathbf{s\%} = 5.9; \ \mathbf{n} = 22$ 

Стандартные отклонения в этих зависимостях сравнимы с приведенными в табл. 5 для этих соединений. Следовательно, в общих чертах эти методы должны привести к сравнимой интерпретации ФЭС по Куупмансу.

Введение СС1<sub>3</sub>-группы в (СН<sub>3</sub>)<sub>3</sub>СОН усложняет интерпретацию спектра значительно. В этом случае линии неподеленных пар хлора энергетически близки орбиталям кислорода и появляются дополнительные возможности для их смешивания. В то же время сохраняются широкие бесструктурные полосы двух метилыных групп.

Для расчета молекулы  $OCl_3C(CH_3)_2CH$  принята геометрия, характеризуемая группой симметрии  $C_s$  (атом углерода  $CCl_3$ группы находится в транс-положении относительно атома. кислорода OH-группы). Взаимодействие неподеленных пар хлора и кислорода является причиной появления в спектре двух линий с характерами  $n_{C1}$ ,  $n_0$  и  $n_0$ ,  $n_{C1}$ , соответственно. Как это характерно для хлорсодержащих спиртов, в этой молекуле высшие занятые MO также относятся к неподеленным парам хлора.

Для молекулы NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH при ПЦДП/2 расчетах принята цис-конформация симметрией с (соответствующие транс- и гош- конформации лишь незначательно менее стабильны). Так как СN-группа имеет энергий ионизации около I3 эВ, взаимодействие МО в этой молекуле гораздо меньше выражено, чем в предыдущей молекуле. Изтза присутствия в молекуле двух метильных групп ФЭС содержит перекрывающиеся полосы и определение их максимумов затруднительно. Спектр ППДП/2 собственных значений энергии аналогичен спектру трет-бутанола. Прибавляются МО, типичные для циано-группы  $\mathcal{N}_{\rm CN}$  и  $\mathbf{n}_{\rm N}$  и MO IOa<sup>4</sup> имеет смещанный характер  $\mathcal{T}_{\rm CN}$ ,  $\mathcal{T}_{\rm CO}$ .

Оказывается, что полуэмпирический метод ППДП не репродуцирует правильно конформации  $n-C_3H_7$ ОН. Яместо экспериментально установленной гош-конформации оптимальной является транс-конформация симметрии  $C_s$ , энергия которой на 37.7 ккал/моль ниже гош-конформации симметрии  $C_T$ . В разных конформациях разные последовательности МО и разные их характеры. Так в гош-конформации ППДП/2 — высшая занятая МО не имеет  $n_o$  -характера. Расчет на базисе 4-31G же дает при правильной конформации нормальную последовательность МО. Последовательность 4-31G и ППДП/2 МО транс-конформаций совпадает за исключением 4-31G Ia" и 9a' МО, которые ППДП менлет местами.

В табл. I бросается в глаза близкое сходство спектров  $C_2F_5CH_2OH$ ,  $C_3F_2CH_2OH$  и (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>OH. Непосредственное сравнение спектра последней молекулы с точки зрения влияния CF<sub>3</sub> - -замещения невозможно, так как ФЭС соответственного

алкильного спирта неизвестен. Структура транс-  $(CF_3)_3 CCH_2 QH$ симметрии с в ППДП/2 предпочтительнее соответствующей цисформы на I.8 ккал/моль. Расчет молекулы транс- $CF_3 C(OH)_2 H$ симметрии с указывает на взаимодействие неподеленных пар кислорода, которое проявляется в спектре в виде расщепления на две линии I3a' и 9a". Обсуждение ФЭС аминоспиртов и  $H_2 NCH$  будет проведено в последующих публикациях настоящей серии.

#### Заключение

Для интерпретации ФЭС, которые имеют много перекрывающихся и бесструктурных полос и содержат конкурирующие центры ионизации, наиболее эффективным является комплексный подход с использованием установленных эмпирических зависимостей (зависимость IP данного центра ионизации от РА, от энергии ионизации электронов внутренних оболочек и т.д.), эффектов заместителя и квантовохимических расчетов. Разумеется, при таком многостороннем подходе не исключена возможность выявления противоречий, для решения которых требуются специальные, независимые методы исследования. Например, для хлорсодержащих спиртов все эмпирические зависимости приводят к заключению, что высшая занятая МО в этих соединениях имеет n<sub>o</sub> характер, а по распространенным квантовохимическим расчетам как полуэмпирическим типа ППДП/2, так и по неэмпирическим указанная МО относится к неподеленным парам атома хлора.

Хотя, как правило, квантовохимические расчеты энергий МО с учетом теоремы Куупманса не всегда приводят к хорошим результатам, все же соблюдаются достаточно строгие линейные зависимости между вычисленными энергиями МО и IP, определенными из ФЭС для данной молекулы. Такие зависимости весьма полезны при отнесении IP. При этом существует линейная корреляция между спектрами собственных значений энергии вычисленных неэмпирическими методами и методом ППДП/2, что указывает на то, что эти методы должны, как правило, привести к одинаковой интерпретации ФЭС.

11

#### Литература

- A.D. Baker, D.Betteridge, Photoelectron Spectroscopy, Chemical and Analytical Aspects, Vol.53, Pergamon Press, Oxford (1972).
- 2. M.I. Al-Joboury, D.W. Furner, J. Chem. Soc., 373 (1967).
- 3. M.J.S. Dewar, S.D.Worley, J.Chem. Phys., 50, 654 (1969).
- H. Ogata, H. Onizuka, Y.Nihei, H.Kamada, Bull. Chem, Soc. Jap., 46, 3036 (1973).
- S. Katsumata, T.Iwai, K.Kimura, Bull. Chem. Soc. Jap., <u>46</u>, 3391 (1973).
- 6. J.B.Peell, G.P. Willett, Austr.J. Chem., 28, 2357 (1975).
- K. Watanabe, T. Nakayama, J.Mottl, J.Quant.Spectrosc. Radiat.Transfer, <u>2</u>, 369 (1962).
- M.B. Robin, N.A.Kuebler, J.Electron Spectrosc. and Relat. Phenomena, <u>1</u>, 13 (1972/73).
- 9. A.D. Baker, D.Betteridge, N.R.Kemp, R.E.Kirby, Anal. Chem., 43, 375 (1971).
- K.Kimura, S.Katsumata, Y.Achida, T. Yamazaki, S. Iwata, Handbook of Hel Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, Halsted Press, New York, 1981.
- J. Berkowitz, J.L. Dehmer, E.H.Appelman, Chem. Phys. Lett., <u>19</u>, 334 (1973).
- D. Colburne, D.C.Frost, C.A.Mc Dowell, N.P.C. Westwood, J.Chem. Phys., <u>68</u>, 3574 (1978).
- 13. Часть указанного материала уже нашла отражение при обсуждении различных аспектов проблемы зависимости потенциалов ионизации соединений раздичных классов от строения и от сродства к протону в следующих сообщениях:
  - a) I.A. Koppel, R.J. Pikver, U.H.Mölder, Abstracts of Papers, Part III, crp. 909, 26 th IUPAC! Congress, Tokyo, Sept. 4--10, 1977.
  - б) И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Реакц, способн. орган. соедин., <u>17</u>, 460 (1980).
  - в) И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, М.Б. Комизароу, там же, 18, 21 (1981).

- г) И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.И. Пиквер, там же, 18, 83(T98T)
- д) И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, там же, 18. 366(I98I).
- е) И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, там же, 18, 396(1981).
- 14. Я.Я. Виллем, Р.Й. Пиквер, О.В. Сакс. Уч. зап. ТГУ (г. Тарту), вып. 320, стр. 330(1973).
- 15. J.A. Pople, D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, Mc Graw-Hill Book Co., N.-Y., 1970.
- I6. H.M. Niemeyer, Tetrahedron, 33, 1369(1970).
- 17. Настоящая работа.
- I8. D.J. De Frees, B.A. Levi, S.K. Pollack, E.S. Blurock, R.F. Hout, Jr., W.J. Pietro, W.J. Hehre, University of . California, Irvine.
- 19. W.von Niessen, G. Bieri, L.Asbrink, J. Electron Spectroscopy and Relat. Phenomena, 21,175 (1980).
- 20. S.Leavell, J.Steichen, J.L.Franklin, J.Chem. Phys., 59, 4343 (1973). 21. И.А. Коппель. У.Х. Мёльдер, этот сборник, 20, 3(1983)
- 22. I.A.Koppel,V.A. Palm B KHMFe N.B.Chapman,J.Shorter (eds.) Advances in Linear Free Energy Relationships, Plenum, London, 1972, Chapt.V.
- 23. И.А. Коппель, А.И. Паю. Реакц. способн. орган. соед., II. 121(1974).
- 24. C.R.Brundle, M.B. Robin, N.A. Kuebler, H.Basch, J.Am. Chem. Soc., 94, 1466,1451 (1972).
- 25. B.Naravan, J.N. Murrell, Mol. Phys., 19, 169(1970).
- 26. G.H. King, J.N. Murrel, R.J. Suffolk, J. Chem. Soc. Dalton, 1972, 564.
- 27. S. Elbel, H. Tom Dick, R. Demuth, J. Fluorine Chem., 19, 349(1982).
- 28. И.А. Коппель, Р.И. Пиквер, А.Ю. Сюгис, Э.Р. Суурмаа, Э.Т. Липпмаа. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 5(1981).
- 29. И.А. Коппель, Р.Й. Пиквер, А.Ю. Сюгис, Э.Р. Суурма, Э.Т. Липпмаа. ДАН СССР, 265, 650(1982).
- 30. K.-H. Hellwege, A.M. Hellwege (Eds.), Landolt-Börnstein, New Series, Vol.7. Springer, Berlin, Heidelberg, 1976.
- 31. M.D. Harmor, V.W. Isurie, et sl., J. Phys. Chem. Ref. Data, 8 (3), 619 (1979).

Реакц. способн. орг. соед., т. 20, вып. I(69), 1983

УДК 547.853:547.398:541.67

## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ХИМИЧЕСКИЕ СДБИГИ АМИНОГРУШІ ГИДРАЗИДОВ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ПИРИМИЛИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СПЕКТРАХ <sup>I</sup>H-ЯМР

## С.П.Тумкявичюс, П.И.Валнилавичюс

Бильнюсский государственный университет им. В.Капсукаса, Ьильнюс, Лит.ССР

Поступило 16 декабря 1982 г.

Методом <sup>I</sup> Н-//МР спектроскопии исследованы гидразиды 5-замещенных 2-пиримидинкарбоновых кислот в растворах диметилсульфоксида и дейтерохлороформа. С помощью корреляционного анализа исследованы зависимости химических сдвигов протонов -NH- и -NH. групп от электронных эффектов заместителей. Сопоставлением полученных корреляционных параметров с аналогичными параметрами для гидразидов п-замещенных бензойных кислот установлено подобие передачи электронных эффектов заместителей из 5-ого положения пиримидинового и пара-положения бензольного колец.

Сочетание в гидразиновых производных пиримидинкарбоновых кислот двух биологически важных драгментов - кольца пиримидина и остатка гидразина определяет практическую значимость этого класса соединений. Среди них найдены вещества, обладающие биологической активностью I-3 Однако данные о строении, реакционной способности и других физико-химических сволствах этого класса соединений в литературе пока отсутствуют. В связи с этим, а также продолжая изучение гидразиновых производных пиримидинкарбоновых кислот 3-5, нами были синтезированы некоторые гидразиды 5-замещенных 2-пиримидинкарбоновых кислот (I) и изучены их <sup>I</sup>Н-ЯМР спектры. Для более достоверной интерпретации некоторых данных, полученных в ряду пиримидина, в аналогичных условиях были сняты и спектры гидразидов п-замещенных бензойных кислот (II)<sup>\*</sup>.



 $R = NH_2$ ,  $CH_3O$ ,  $CH_3$ , H, CI, Br.

Спектры <sup>1</sup>Н-лімР соединений I и II снимали в растворах диметилсульфоксида (ДМСО) и дейтерохлороформа (СДСІ<sub>3</sub>). в <sup>I</sup>Н-лімР спектрах, кроме сигналов ароматических протонов, наблюдаются сигналы протонов первичной (-Nh<sub>2</sub>) и вторичноі. (-Nh-) аминогрупп гидразидной группировки, величины химических сдвигов (AC) которых приведены в таблицах I,2.

При разбавлении диметилсульщоксидных растворов гидразидов I и II сигналы протонов -NH- и -NH. групп незначительно смещаются в сторону более сильного поля. Но при концентрации гидразидов равной 0,005 мольных долем и ниже XC протонов упомянутых групп остаётся постоянным. При повышении температуры растворов соединения I,II в ДмСО обнаруживается подобное смещение сигналов протонов первичной и вторичной аминогрупп гидразидного остатка в сторону сильного поля. Пмея в виду, что способен участвовать в образовании комплексов посредством водородных связей можно полагать, что в разбавленных растворах гидразидов I и II имеет место образование комплексов между протонодонорными группами -NL- и -NL и дмСО. В пользу этого сви-

\* Індразиды арокатических кислот методом <sup>I</sup>II-лмР были исследованы Е.В.Титолым с сотрудниками <sup>6</sup>

### Таблица I

	(CH	3)250	СД	CI <sub>3</sub>	7	
R	δ <sub>NH</sub> ,м.д.	б <sub>NII2</sub> ,м.д.	δ <sub>№1</sub> ,м.д.	б <sub>М.Д.</sub> ,м.д.	Δδ <sup>1</sup> NH	Δ SINH2
NE	9,49	4,47	-	-	-	-
CH <sub>2</sub> O	9,85	4,59	8,66	4,08	I,I9	0,5I
CH3	9,92	4,64	8,97	4,20	0,95	0,44
Н	I0,0I	4,68	8,82	4,12	I,I9	0,56
CI	I0,I3	4,7I	5,86	4,15	I,27	0,56
Br	IC,IC	4,7I	8,88	4,I3	I,22	0,58

Химические сдвиги<sup>\*</sup> протонов -Nii- и -Nn<sub>2</sub> групп гидразидов 5-замещенных с-пиримидинкарбоновых кислот (I)

## Таблица 2

Кимические сдвиги<sup>\*</sup> протонов -NA- и -NA групп гидразидов пара-замещенных бензьйных кислот (II)

	(CH	2)2 <b>\$</b> 0	СД	CI3	, e li	.51
R	δ <sub>N.I</sub> ,M.,д.	<b>б<sub>Мн<sub>2</sub>, м. д.</sub></b>	<b>Б</b> МП, М. Д.	SNAL, M. A.	AONII	4°NII2
NEL	9,26	4,3I	-	-	-	
Cri <sub>3</sub> 0	9,60	4,44	7,40	4,06	2,20	0,38
CHg	9,67	4,46	7.4%	4,06	2,25	C,40
Н	9,76	4,51	7,57	4,1I	2,19	0,40
CI	9,06	4,54	7,42	4,06	2,44	0,48
Ъ۳	9,86	4,54	7,55	4,62	a,SI	0,5%

мимческие сденги  $\delta_{N_{11}}$  и  $\delta_{N_{11}}$  ь джСО измерены относительно метильных групп "жСО и пересчитаны в шкалу тетраметилсилана с помощью уравнения  $\delta = \delta_{(0,1,...)} s_0 + 2,59$ .  $\delta \delta_{N_{11}} = \delta_{N_{11}} (C_{11,...}) s_0 = \delta_{N_{11}} C_{12} C_{12} s_1 s_2$ . детельствует и тот такт, что сигналы протонов -NH- и -NH<sub>2</sub> групп в растворах СДСІ<sub>3</sub> находятся в более сильном поле по сравнению в сигналами в ДМСО (табл. I,2).

Известно, что ХС протонов первичной и вторичной аминогрупп гидразидов ароматических кислот в основном определяется величиной диамагнитного экранирования резонирующего протона и хорошо коррелирует с С -константами заместителей Гамметта - Тафта<sup>8</sup>. Допуская, что вклад электронных, пространственных и магнитных факторов кольца пиримидина внутри одной и той же реакционной серии остается постоянным 9, можно полагать, что ХС протонов аминогрупп гидразидов 2-пиримидинкарбоновых кислот (I) в основном будет зависеть от электронной плотности на азоте. следовательно, и от электронных эффектов заместителей. Действительно, данные корреляционного анализа указывают, что XC протонов - МН- и - МН, групп гидразидов I хорошо коррелируют с С-константами заместителей (табл. 3. уравн. I,2). Здесь же приведены данные аналогичных уравнений для гидразидов пара-замещенных бензойных кислот (II) (табл.3, уравн.3,4).

#### Таблица З

ј≱ уравн.	Серия	У	Уо	3	sa	٣	nB
I	I	S <sub>NH</sub>	9,99± ±0.0T	0,679± ±0.03	0,023	0,983	Ø
2	I	SNH2	4,66± ±0,004	0,268±	0,009	6,983	6
3	II	δ <sub>NH</sub>	9,74±	0,655±	0,02	0,985	6
4	II	5NH2	4,49± ±0,003	0,253 <sup>±</sup> ±0,CI	0,008	C,985	6

Параметры корреляционного уравнения у = у + об

а - стандартное отклонение, б - коэдомциент корреляции, в - число точек. Сопоставление величин у в уравнениях (I,3), а также в уравнениях (2,4) указывает на подобие влияния электронных эффектов заместителей R на величину XC протонов -NH- и -NH- групп в обоих рядах соединений.

Необходимо отметить, что ХС протонов – МН- и – М., групп гидразидов I,II хуже коррелируют с с<sup>о</sup>-константами заместителей. Например, значения коэффициентов корреляции г зависимостей 5<sub>NI</sub> и 5<sub>NI</sub> гидразидов I от с – констант соответственно равни 0,927 и 0,917. Аналогичная картина наблюдается и в случае гидразидов II (для 5<sub>NI</sub> – с и 5<sub>NI</sub> – с г = 0,931 и 0,932 соответственно). Таким образом, наличие лучшей корреляции ХС протонов аминогрупп гидразидного остатка с с-константами свидетельствует о наличии прямого резонанса между заместителями R и аминогруппами в соединениях I,II <sup>IO</sup>. С целью оценки влияния полярного резонанса на величину ХС протонов – МН- и – МП<sub>2</sub> групп были рассчитаны двухпараметровые корреляционные уравнения с использованием с с с с систант заместителей, параметры которых приведены в таблице 4.

Таблица 4

№ уравн.	Серия	у	y <sub>o</sub>	3	SR +	S	٣	n
5	I	S'NH	10,03± ±0.034	0,491± ±0.126	0,266± ±0.069	0,047	0,969	6
6	I	SILL 2	4,68±	0,I68± ±0.02	0,I2I± ±0.0II	0,007	0,993	6
7	II	S <sub>NH</sub>	9,78 <sup>±</sup>	0,473±	0,257± ±0.058	0,04	0,968	6
8	II	SNH2	4,5I± ±C,0II	0,I82± ±0,039	0,I0± ±0,02	0,015	0,971	6

Параметры корреляционного уравнения  $y = y_0 + o \sigma^0 + o + \sigma^+$ 

88

Сравнивая значения у и у в уравнениях (5,7) можно сделать вывод, что передача индукционного эффекта и эффекта полярного резонанса заместителей на вторичную аминогруппу в обоих рядах соединений практически одинакова. Аналогичные результаты получены при исследовании 5-замещенных 2-аминопиримидинов . Однако, влияние полярного резонанса на величину бын почти в два раза меньше по сравнению с индукционным эффектом заместителей (9°/9=0,54).

Сопоставление у и  $f_{R}$  в уравнениях (5,6) указывает, что в серии I значение индукционного эффекта заместителей на величину  $\delta_{NH}$  уменьшается в большей степени по сравнению с резонансным. А из аналогичного сопоставления соотношений  $g_{R}/g$  в уравнениях (7,8) видно, что в гидразидах пара-замещенных бензойных кислот (II) относительное влияние индукционныго эффекта и эффекта полярного резонанса на величину  $\delta_{NH}$  остается таким же, как и на величину  $\delta_{NH}$ .

Сопостайление XC протонов первичной и вторичной аминогрупп показывает, что XC протонов -Мі- группы изменяются примерно в 2,5 раза сильнее XC протонов -Мі, группы (уравн. 9,10), что хорошо согласуется с данными <sup>6</sup> и укладывается в представление о "барьерной роли" звена -МН- I2, I3

Серия І

δ<sub>NH</sub>=(2,52<sup>±</sup>0,066)δ<sub>NH2</sub>- (I,78<sup>±</sup>0,305) s=0,0I4 r=0,994 (9) Серия II

 $\delta_{\rm NH} = (2,58\pm0,034) \delta_{\rm NH_0} - (1,86\pm0,152) \, \rm s = 0,007 \, r = 0,998 \, (IO)$ 

Как уже отмечалось выше, сигналы протонов -NH- и -NL групп в растворах СДСІ<sub>3</sub> находятся в более сильном поле по сравнению с сигналами в растворах ДССО (табл. I, 2). АС протонов вторичных аминогрупп гидразидов I в дССО мало отличаются от аналогичных ХС гидразидов II. Однако это различие становится существенным в СДСІ<sub>3</sub>. Сравнивая  $\Delta S_{N}^{I}$ (табл. I) и  $\Delta S_{NII}^{II}$  (табл. 2), можно предноложить, что в хлороформенных растворах гидразидов 5-замещенных 2-пиримидинкарбоновых кислот (I) имеет мосто образование видтримолекулярной водородной связи (ББС) между гетероциклическим атомом азота и протоном вторичной аминогруппих.

89

В заключении необходимо отметить, что для дейтерохлороформенных растворов не обнаружено линейной зависимости между величинами ХС протонов аминогрупп гидразидов I,II и константами заместителей. Это обстоятельство является, по-видимому, следствием следующих причин: в гидразидах I - возможностью образования ЕВС между азотом пиримидинового кольца и протоном -NH- группы, в гидразидах II непостояностью эффекта магнитной анизотропии кольца, обусловленной вращением его вокруг связи С<sub>арил</sub>-С.

#### Экспериментальная часть

Параметры корреляционных уравнений были рассчитаны на ЭВМ "Минск-22" по црограммам, составленным к.ф.-м.н. В. Балявичносом. Константы заместителей брали: G - u3 IO,  $G^{O}$  и  $G^{O}_{O}$  – из I4.

#### Синтез соединений

Исходными веществами для синтеза гидразидов 5-замещенных 2-пиримидинкарбоновых кислот (I) служили амиды соответствующих кислот, которые были получены из 2-иманпиримидинов. 2-цианпиримидин синтезирован по методике It, 5-диметиламинометиленамино-2-цианпиримидин по I6, а 5-метокси-, 5-метил-, 5-хлор-, 5-бром-2-цианпиримидины по методике I7. Амид 2-пиримидинкарбоновой кислоты получен по I8, акиды 5-хлор- и 5-бром-2-пиримидинкарбоновых кислот по методу I7, амид 5-амино-2-пиримидинкарбоновой кислоты по I9.

Амид 5-метил-2-пиримидинкарбоновой кислоты. Смесь 5 г (0,042 моля) 5-метил-2-цианпиримидина, 50 мл воды и 1,5 мл 25%-ного водного аммиака нагревают на кипящей водяной бане 6 часов. Затем реакционную смесь упаривают в вакууме до суха, остаток промывают эфиром и перекристаллизовывают. Быход 89%, т.пл. I%2-I%3<sup>O</sup>C (из этанола). Найдено, %: С 52,43; Н 5,25; N 30,51. С<sub>6</sub>Н<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O. Вычислено, %: С 52,55; Н 5,14; N 30,64. Амид 5-метокси-2-пиримидинкарбоновой кислоти. В смесь I г (0,0074 моля) 5-метокси-2-цианпиримидина, 6 мл этанола и 3 мл 30%-ного перекиси водорода при перемешивании по каплям добавляют 0,4 мл 5 М раствора едкого калия. По окончании экзотермической реакции реакционную смесь ещё перемешивают при температуре 50°С С,5 часа. Затем охлаждают, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают. Выход 71%, т.пл. 219,5-220,5°С (из воды). Найдено, %: С 47,42; Н 4,62; N 27,60. С6H7N302. Вычислено, %: С 47,06; Н 4,61; N 27,44.

Іидразиды 5-замещенных 2-пиримидинкарбоновых кислот. В горячий раствор С.ОІ моля амида соответствующей 2-пиримидинкарбонової кислоты в этаноле добавляют 2 г (0.04 моля) 99,-ного гидразингидрата /в случае синтеза І (R=CH<sub>3</sub>0, Mi<sub>2</sub>) используют С.ІЗ моля гидразингидрата/. Реакционную смесь кипятят при перемешивании I.5-2.часа, охлаждают, осадок отёмльтровывают, промывают этанолом и перекристаллизовывают. Данные гидразидов І приведены в таблице 5.

R	Т.пл., <sup>0</sup> С	Брутто	Нацден	о/Вычи	слено,%
Быход,%	(растворитель)	ф-ла	C	H	N
NH2	268-269	C5H7N50	39,4I	4,50	45,39
80	(вода)	0.0	39,22	4,6I	45,73
CH <sub>S</sub> O	200-201,5	C6H8N402	42,5I	5,20	33,53
58 .	(изопропанол)		42,86	4,79	33,32
CHS	I58,5-I6D	CGHeN40	47,4I	5,15	33,83
79	(этанол)	004	47,36	5,30	36,82
jI,	178-179	C5H6N40	43,80	4,28	40,50
75	(этанол)		43,48	4,38	40,56
CI	209-210	C515N4CIO	34,50	S,2I	32,54
72	(этанол)		3≠,80	2,92	32,47
Br	208,5-200,5	C5HCNADOU	27,60	2,60	25,52
78	(этанол)		27,67	2,52	25,82

Таблица 5

**9**I

Соединение I (**P**=CH<sub>3</sub>0) синтезируют в этилцелозолве, а соединение I (**P=N**H<sub>3</sub>) – в отсутствии растворителя.

Гидразиды п-замещенных бензойных кислот (II) синтезированы из метиловых эфиров соответствующих бензойных кислот в растворах этанола аналогично гидразидам I. Константы соответствовали литературным данным 20,21.

Чистоту синтезированных соединений проверяли хроматоградически.

# Спектры Ін-ЯМР

Спектры <sup>1</sup> А-АМР соединений в ДМСО записаны на спектрометре БS 487С "TESLA" (80 МГц), а в СДСІ<sub>3</sub> – на спектрометре Hitachi R 22 (90 МГц) при температуре 33<sup>±</sup>Г<sup>о</sup>С. Точность измерений <sup>±</sup>О.6І м.д. ХС протонов аминогрупп приведены по отношению к тетраметилсилану. Концентрации соединений составляли 0.005 мольн. д. ДМСО и СДСІ<sub>3</sub> очищали как описано в <sup>22</sup> и выдерживали над молекулярными ситами 4А. Ампулы заполняли в боксе, предварительно высущенном ангидроном.

Авторы выражают благодарность к.й.-м.н. В. Балявичюсу и к.ф.-м.н. П. Микульскису за снятие <sup>1</sup> П-МЛР спектров.

#### Литература

- I. Pat. Czechoslov. 103545/Budešinsky Z., Roubinek Pr., Bydzovsky V. - Phann., 1964, InIz9II.
- Vassilev G.N., Dimcheva Z.P., Karamanov G.Y., Golovinsky E.V., Dokl.Bulg. AN, 1979, v. 32, p. 1409-1412; -PEXMM., 1980, 200254.
- Мекушкене Г.Д., Вайнилавичюс И.И., Исинскас Л.Л. Лаучные труды БУЗ Лит.ССР, химия и хим. технология, 1975, т. 17, с. 179-182.
- 4. Мекушкене Г.Д., Балнилавичко Л.Н., Лоинскас Л.Л. ШБАО им. Д.И.Менделеева, 1976, т. 21, с. 548-549.
- 5. Тумкявичюе С.Л., Сядярявичюте Б.Ю., Баннилавичюе И.И. деп. в Литі МібтИ, ISOC, 2008-00.
- 6. Титов Е.Б., Капкан Л.М., Ребаченко В.И., Порженевская I.I. Реакц. способн. орг. соед., ICSC, т. С., с. 575-500.

- Madec C., Lauransan J., Saumagne P., J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 1157-1162.
- 8. Капкан Л.М., Красоцкий в.А., Белобров Б.М., Титов Е.В., Укр. хим. ж., 1975, т. 41, с. 256-259.
- Gobb T.B., Memory L.D., J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 4262-4282.
- IO. Жданов Ю.А., минкин Б.И. Корреляционный анализ в органической химии. – И-во Ростовского у-та. 1986. – 470 с.
- II. Likypko O.I., Mamaeb D.I., ANC, 1975, C. Sau-Sau.
- I2. Biggs A.J., Robinson R.A., J. Chem. Soc., 1961, p. 388--393.
- I3. Fischer A., Happer D.A., Vaughan J., J. Chem. Soc., 1964, p. 4060-4063.
- 14. Пальм В.А. Основн количественной теории органических реакций. Л., лимия, 1977. – 359 с.
- 15. Brown D.J., Ford P.W., J. Chem. Soc., 1967 C, p.568-572.
- I6. Krchnak V., Arnold Z., Coll. Czech. Chem. Commun., 1975, v. 40, p. 1384-1389.
- I7. Budešinsky Z., Vavrina J., Coll. Czech. Chem. Commun,, 1972, v. 37, p. 1721-1733.
- I8. мекушкене Г.д., Канд. диссерт., D., Loit. C. Ti.
- I9. Krchnak V., Arnold Z., Coll. Czech. Chem. Commun., 1975, v. 40, p. I396-I402.
- 20. Греков А.П., Соловьева П.С., лир. хим. ж., 1961, т. 27, с. 384-390.
- 21. Словарь органических соединения, ..., П-во 1.1, 1049.
- 22. Гордон н., Форд Р., Спутник химика, ..., hup, ISTO. JI с.

Реакц. способн. орг. соед., т. 20, вып. I (69), 1983

## YAK 543.257.1:547.476.2

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ И ГИДРАЗИДОВ АРЕНСУЛЬФОГИДРАЗИДОВ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

В.И.Макурина, В.П.Черных, И.С.Гриценко Харьковский государственный фармацевтический институт, г.Харьков, Украинская ССР

Поступило ЗІ января 1983 г.

Методом потенциометрического титрования в воде и 60%-ном водном диоксане при 25°С определены константы кислотной ионизации метиламидов и гидроксиамидов аренсульфогидразидов янтарной кислоты, а также константы кислотной и основной ионизации гидразидов аренсульфогидразидов янтарной кислоты и ряда ее гидразонов. Получены корреляционные уравнения, характеризующие влияние электронной природы заместителей на ионизацию сульфогидразидной группы.

Ранее<sup>I</sup> нами были изучены физико-химические свойства (константы ионизации, ИК- и УФ-спектры) гидразидов аренсульфогидразидов щавелевой кислоты и выявлены закономерности влияния строения исследуемых соединений на названные свойства.

В продолжение исследований производных дикарбоновых кислот были определены константы кислотной ионизации метиламидов (серия А) и гидроксиамидов (серия Б) аренсульфогидразидов янтарной кислоты, константы кислотной и основной ионизации гидразидов аренсульфогидразидов янтарной кислоты (серия В), а также pKa кислотной ионизации продуктов взаимодействия последних с карбонилсодержащими реагентами: бензилиденгидразидов (серия Г), 4-метокси и 2-гидроксибензилиденгидразидов, фурфурилиденгидразида и индолинон-2-илиден-3-гидразида бензолсульфогидразида янтарной кислоты (серия Д). Экспериментальные данные приведены в табл. І.

Метиламиды серии А характеризуются невысокой кислотностью: рКа этих соединений в 60%-ном водном диоксане меняются в пределах 8,82-IO, II ед. Замена метильного радикала на гидроксильный (серия Б) не оказывает влияния на ионизацир сульфогидразидной группы (сравни рКа соединений 2,3,5 и 9-II). При переходе от метиламидов (серия А) и гидроксиамидов (серия Б) к гидразидам (серия В) аренсульфогидразидов янтарной кислоты также не наблюдается существенного изменения значений рКа: рКа кислотной ионизации гидроксиамидов в воде близки величинам рКа соответствующих гидразидов. Сравнение кислотно-основных свойств изученных ранее гидразидов аренсульфогидразидов щавелевой кислоты и аналогичных гидразидов янтарной кислоты (серия В) показало, что последние характеризуются более высокой основностью (~ на 0,2-0,3 ед.) и более низкой кислотностью: рКа кислотной ионизации гидразидов янтарной кислоты ~ на единицу выше рКа гидразидов щавелевой кислоты. Это связано с тем, что введение в структуру молекул гидразидов щавелевой кислоты -СН2-СН2-группировки между двумя карбонильными группами приводит к изоляции электроноакцепторного влияния второго карбонила.

Ввиду низкой растворимости в воде рКа кислотной ионизации для метиламидов (серия А) и гидразонов серий Г и Д определены в 60%-ном водном диоксане. Так как исследуемые соединения являются перспективными в биологическом отношении, то представляло практический интерес оценить способность сульфогидразидной группы этих соединений к ионизации в воде, В связи с этим на примере метиламида (серия А, соединение 2) и бензилиденгидразида (серия Г, соединение 22) n -толуол-сульфогидразида янтарной кислоты исследована зависимость pKa от весовой доли диоксана (т) в растворителе и получены уравнения этой зависимости (табл.2).

Найденные поправки 🛆 , характеризующие изменение

# Таблица I

Константы ионизации замещенных амидов и гидразидов аренсульфогидразидов янтарной кислоты и их производных

R-()-XS02NHNHCOCH2CH2CONH-R'

1					рКа кислотно	слотной ионизации	
л со ед	Се- рия	R	Х	Ŕ	в воде	в 60% водном диоксане	основ- ной иони- зации в во- де
I	2	3	4	5	6	7	8
I		Н	-	1	7,64 <sup>*</sup>	9,65 <sup>*</sup>	
2		CHa	-		7,98 <sup>*</sup>	9,99	
3		CH20	-		8,I0 <sup>*</sup>	IO,II	
4	A	CI	-	CH3	7,40*	9,4I	
5		Br	-		7,37*	9,38	
6		NO2	-		6,8 <b>I</b> *	8,82	
7		Н	CH2		8,09*	10,10	
8		Н	-	1	7,86	-	
9		CH3	-		8,05	9,97	
IO	Б	CHaO	-		8,12	I0,09	
II		Br	-	OH	7,65	9,48	
12		NO2	-		7,02	-	
13		Н	CH2		8,26	_	
14		H	-	5	7,92	-	3,42
15		CH3	-		8, <b>I</b> I		3,43
<b>I</b> 6	В	CH <sub>3</sub> O	-		8,18	-	3,45
17		CI	-	NH2	7,64		3,4I
18		Br	-		7,58	-	3,42
19		NO2	-		7,05		3,40
20		H	CH2		8,34		3,43
21		Н	-	1	7,86 <sup>*</sup>	9,89	
22		CH3	-	N=CHC6H5	8,04 <sup>*</sup>	10,07	
23	Г	CH <sub>2</sub> O	-		8,20*	10,23	
24		Br	-	1	7,49 <sup>*</sup>	9,52	

I	2	3	4	5	6	7	8
25 26	Г	NO2 H	CH <sub>2</sub>	N=CHC6H5	6, <b>92*</b> 8,08*	8,95 10,11	
27		- [	-	N=CH	-	9,89	
28			-	N=CH-C6H4CH30-4	-	10,0I	
29	I	н	-	N=CH-C6H40H-2	-	I0,05	
30			-	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	-	10,28	

\*Рассчитаны с учетом поправки ∆, найденной по уравнениям I,2, табл.2

\*\*Средние отклонения значений рКа не превышают 0,09 ед.

## Таблица 2

Зависимость pKa кислотной ионизации метиламида (соединение 2) и бензилиденгидразида (соединение 22) п-толуолсульфогидразида янтарной кислоты от весовой доли диоксана (m) в растворителе

)je		m			Поправ
дин.	0,4	0,5	0,6	0,7	ка 🛆
2	9,33	9,6I	9,99	I0, 32	2,0I
22 pKa	9,42	9,69	I0,07	10,42	2,03

Параметры корреляции рКа - т

№ соет дин	Корреляционное уравнен	ие уравнен.	r	B
2	pKa=7,98+0,08 +(3,35+0,1	(6)•m I	0,996	0,03
22	pKa=8,04+0,09 +(3,38±0,1	(6).m 2	0,997	0,02

13

величин рКа метиламида 2 и гидразона 22 при переходе от воды к 60% водному диоксану использованы для расчета значений рКа кислотной ионизации в воде и других соединений серий А и Г (табл.I). Рассчитанные значения рКа близки величинам констант ионизации гидроксиамидов и гидразидов янтарной кислоты в воде, полученных экспериментально. Это свидетельствует об однородности механизма ионизации сульфогидразидной группы в воде и 60% водном диоксане для всех исследуемых соединений.

Природа радикала в амидном и гидразидном фрагменте молекул не оказывает влияния на ионизацию сульфогидразидной группы из-за значительной удаленности этих заместителей от реакционного центра.

Значения констант кислотной ионизации соединений всех реакционных серий существенно зависят от электронной природы заместителей в бензольном кольце сульфогидразидной части молекул. Количественная оценка этой зависимости дана с помощью уравнения Гаммета (табл.3). Значения С - констант взлты из 2.

Таблица 3.

Параметры корреляционной зависимости pKa от  $\subseteq$  -констант Гаммета для замещенных амидов и гидразидов аренсульфогидразидов янтарной кислоты и их производных.

Серия	Корреляционное уравнение	)∳ ура- внет ния	r	8
A	pKa=9,73+0,03-(I,34+0,07) · €	3	0,998	0,03
Б	pKa=7,85±0,02-(I,04±0,04). €	4	0,998	0,02
В	pKa=7,89±0,03-(I,I0±0,06) · €	5	0,997	0,02
Г	pKa=9,86±0,03-(I,2I±0,07) • ♂	6	0,997	0,03

Существование линейной корреляции между рКа и С. – константами Гаммета связано, по-видимому, с тем, что реакционный центр ( а – атом азота сульфогидразидной группы) находится в прямом полярном сопряжении с заместителями, расположенными в бензольном кольце молекул. Значения реакционных констант уравнений 3-6 близки между собой (наблюдается тенденция к незначительному увеличению  $\rho$  в 60%-ном водном диоксане, уравнения 3-6), что свидетельствует о примерно одинаковом влиянии электронной природы заместителей в бензольном кольце сульфогидразидной части молекулы на ионизацию сульфогидразидной группы для всех реакционных серий.

Близкие значения реакционных констант для гидразидов янтарной (  $\rho$  =I,IO; уравнение 3) и щавелевой (  $\rho$  =I,23<sup>I</sup>) кислот характеризуют одинаковую чувствительность реакционного центра ( сульфогидразидная группа ) к полярным влияниям заместителей в сульфогидразидном фрагменте молекул обоих групп веществ.

## Экспериментальная часть

Величины pKa определены потенциометрическим титрованием 0,001 M растворов исследуемых веществ при 25°С на приборе pH-340 в воде и 60%-ном водном диоксане. Проведена калибровка стеклянного электрода в водно-органическом растворителе<sup>3</sup> и установлено, что в последнем используемый для работы электрод обладает удовлетворительной водородной функцией. В качестве стандарта в 60%-ном водном диоксане определена константа кислотной ионизации уксусной кислоты ( pKa эксп. =7,50; pKa=7,52 и 7,49<sup>4</sup> ). Значения рКа находили как pH в точке 50% нейтрализации. Приведенные в таблице I величины pKa представляют собой средние значения из 3-4-х определений.

## Литература

I. Петюнин П.А., Черных В.П., Макурина В.И. Ж. орган.хим., 10, 2584 (1974).

2. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977, с.87.

3. Гринева Н.Ф. Термодинамика хлористого водорода и кислотность растворов в смесях диоксана с водой. Дис. на соискание уч.ст.канд.хим.наук .Харьков, Харьковск.Гос.ун-т,1974.

4. Douheret G. Bull. Soc. chim. de France, № 4, I4I2 (1967).

Реакц. способн. орг. соед., т. 20, вып. 1(69), 1983

УДК 541.128:547. 26.297

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДН АТОМА ГАЛОГЕНА В БУТИРИЛГАЛОГЕНИДЕ НА КИ-НЕТИКУ РЕАКЦИЙ С БУТАНОЛОМ В ПРИСУТСТЕИИ КИСЛОТНЫХ ДОБАВОК

Г.В.Семенкк, Н.П.Кальцов, Л.М.Литваненко

Инстатут фазако-органаческой хамая в углехамая АН УССР г. Донецк, 340114

Поступило 2 февраля 1983 г.

Сравнени результати каталитического влияния кислотных добавок монофункциональной и бифункциональной природи на скорооть реакции бутирилгалогенидов RCOX с бутанолом в толуоле. Показано, что константи скорости реакции галогенангидридов с указанным спиртом, катализируемой уксусной кислотой, описываются модифицированным корреляционным уравнением для уходнией группы Х. Полученные результати согласуются о бифункциональным механизмом катализа карбоновой кислотой в данной реакции.

Ранее было показано<sup>1</sup>, что уксусная кислота, содержащая в молекуле электронодонорную (С=О) и электроноакцепторную (ОН) группи, катализирует реакцию бутирилхлория. со спиртом в толуоле в два раза сильнее, чем практически равный ей по кислотности 3,4-дниитрофенол, содержащий лишь ОН-группу.При переходе к бутирилфгориду каталитическая активность той же уксусной кислоти существенно возрастает.

С целью изучения механизма каталитического процесса и, в частности, вияснения роли водородной связи в переходном состоянии в настоящей работе исследована кинетика реакции бутирилбромида с бутанолом в толуоле в присутствии добавок уксусной кислоти и 3,4-динитрофенола, а также кинетика реакции бутирилхлорида о бутанолом в присутствии добавок тисуксусной кислоти.

По ходу изучаемой реакции:

## $RCOX + AIK OH \longrightarrow RCOOAIK + HX$ (I)

выделяются галогенводороды, которые, как известно<sup>2</sup>, реагируют со спиртом. В связи с этим константы скорости рассчитывали по начальным скоростям.



Рис.І. Зависимость величин  $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{o}/a \cdot b \cdot 10^{2}$  (л/моль.сек) от добавок *m* (моль/л) уксусной кислотн (А) и 3,4-динитрофенола (Б) для реакции бутирилбромида с бутанолом при различных b (моль/л)

I = 0.005, 2 = 0.0I, 3 = 0.0I5, 4 = 0.02.

На рис.І (А) приведены зависимости величин  $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{0}/a.b$ , представляющих собой эффективные константы скорости второго порядка, от концентрации уксусной кислоты m (моль/л). Здесь  $\alpha$  и b — соответственно исходные концентрации бутирилбромида и бутанола. Указанные величины возрастают как с увеличением концентрации катализатора, так и с увеличением концентрации катализатора, так и с увеличением концентрации уксусной кислоты от аналитической концентрации уксусной кислоты свидетельствует о том, что каталитически активной формой карбоновой кислоты является мономерная. По этим данным для различных концентраций спирта рассчитаны эффективные константы скорости каталитического процесса  $k_{,90}$ , численно равные величине тангенсов угла наклона в точках при  $m \rightarrow 0$ . Из рис.2 (прямая I) видно, что

константы  $k_{A,9\phi}$  не возрастают с увеличением концентрации спирта. Следовательно, в данном случае имеет место только один каталитический поток, в котором участвуют по одной молекуле реагентов и одна молекула катализатора. Небольшое по-



Рис.2. Зависимость констант  $k_{A, 3\phi}$ .  $(\pi^2/моль^2 \cdot сек)$  от  $\delta$  (моль/л) для реакции бутирилбромида с бутанолом, катализируемой уксусной кислотой (I) и 3,4динитрофенолом (2)

нижение  $k_{A_* \ni \phi}$ . связано с частичным образованием каталитически неактивных ассоциатов между спиртом и уксусной кислотой. Индивидуальная константа скорости указанного каталитического потока соответствует отсекаемому прямой на оси ординат отрезку  $k_A = (2.32 \pm 0.15) \ n^2$ /моль<sup>2</sup>.сек.

Изучение каталитического действия 3,4-динитрофенола на реакцию бутирилбромида с бутанолом тоже проводилось при нескольких концентрациях спирта в присутствии различных добавок катализатора. Зависимости величин  $\left(\frac{d_X}{dt}\right)_o/a.b$  от m, как видно из рис.I (Б), прямолинейны. Тангенсы углов наклона здесь представляют собой эффективные константы скорости каталитического процесса  $k_{A, \partial \Phi}$ . В отличие от катализа уксусной кислотой, константы  $k_{A, \partial \Phi}$ . (рис.2, прямая 2) с увеличением концентрации спирта возрастают. Отсекаемый отрезок на оси ординат соответствует константе скорости каталитического потока с участием одной молекулы спирта и одной молекулы фенола  $k_A = (9.20 \pm 0.56) \cdot 10^{-2}$ ,  $n^2/моль^2 \cdot$ сек, а тангенс угла

102

наклона — константе скорости каталитического потока с участием двух молекул спирта и одной молекулы динитрофенола.  $k_{\rm A,2}$ = (I63 ± 4), л<sup>3</sup>/моль<sup>3</sup>.cek.

Константи скорости второго порядка некаталитических реакций  $k_2$  в ряду фтор-, хлор- и бромангидридов описываются корреляционным уравнением для уходящей группы Х<sup>3</sup>:

$$lg k - lg k_{cm} = \gamma \cdot \tau \qquad (2)$$

где  $\tilde{\iota}$  — величина, характеризующая способность уходящей группы к отщеплению;  $\gamma$  — постоянная реакционной серии, выражающая чувствительность к природе уходящей группы ( $\gamma$  = = 1.27).

Найденные константы скорости при катализе уксусной кислотой, как и полученные ранее для дифенилфосфорной кислоти<sup>4</sup>, уравнению (2) не подчиняются (рис.3, графики I,2). Причиной этого является проявление в каталитическом акте двух противоположно действущих факторов: с одной стороны, в ряду ацилгалогенидов F, CI и Вг возрастает способность к отщеплению уходящей группы, а с другой — в обратном порядке увеличивается способность к образованию водородной связи в переходном состоянии, что благоприятствует ускорению каталитического процесса при переходе от Вг к F. В этом случае константы  $k_A$  можно описать следующей зависимостью<sup>5</sup>

$$lg k - lg k_{cm} = \gamma \cdot \tau + \varphi \cdot \varkappa \qquad (3)$$

где 2 — величина, характеризущая влияние способности уходящей группы к образованию водородной связи в переходном состоянии на каталитическую активность катализатора;  $\varphi$  — постоянная, характеризующая чувствительность данной реакционной серии к указанному свойству уходящих групп. В качестве характеристики способности уходящей группы к образованию водородной связи взяты константы ассоциации фенола с циклогексилгалогенидами  $K_{\rm acc}$  в ССІ<sub>4</sub> при 25<sup>0</sup> <sup>6</sup>.

Как видно из рис.З (прямые 3,4), зависимость (3) действительно соблюдается для реакции, катализируемой уксусной и дифенилфосфорной кислотами. Корреляционные уравнения в случае катализа указанными кислотами соответственно имеют вид:



Рис.3. Зависимости  $lg_{k}$  (1,2) и ( $lg_{k} - \varphi lg_{kacc}$ ) (3,4) от величин  $\mathcal{T}$ уходящих групп для реакций бутирилгалогенидов с бутанолом в толуоле, катализируемых соответственно уксусной и дифенилфосфорной кислотами.

 $lg k_{A} = -8.9I + I.07 T + 6.68 lg K_{acc}$ (4) lg k\_{A} = -I2.9 + I.24 T + I3.0 lg K\_{acc} (5)

Следует отметить, что способность к образованию водородной связи уходящей группы X оказывает очень значительное влияние на эффективность катализа. Об этом свидетельствуют данные таблицы, где приведены константы скорости некаталитических ( $k_2$ ), катализируемых уксусной кислотой ( $k_A$ ) реакций и их отношений, характеризующих каталитическую активность ( $k_A/k_2$ ).

Таблица Константы скорости  $k_2$  (л/моль.cer),  $k_A$  (л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>.cer) и их отношений для реакций ацилирования бутанола бутирилгалогенидами в присутствии уксусной кислоты

Галогенангидридн	k <sub>2</sub>	k <sub>A</sub>	k 1/k2
Бутирилбромид	2.53.10 <sup>-2</sup>	2.32	90
Бутирилхлорид	1.90.10 <sup>-4</sup>	9.50.10 <sup>-2</sup>	500
Бутирилфторид	1.79.10 <sup>-8</sup>	3.05.10 <sup>-3</sup>	170000

**I04** 

Каталитическая активность карбоновой кислоты в реакциях с участием галогенангидридов резко возрастает при переходе от бромангидрида к фторангидриду (ср.<sup>8</sup>).

Если существенное влияние на интенсивность катализа оказывает способность к образованию водородной связи уходящей группы, то и способность катализатора к образованию указанной связи тоже должна значительно сказываться на катализе. Нами была изучена кинетика реакции бутирилхлорида с бутанолом в толуоле в присутствии добавок тиоуксусной кислоты, которая не образует прочной водородной связи. При этом показано, что последняя реакцию не ускоряет, т.е. и способность катализатора к образованию водородной связи играет важную роль в данной каталитической системе.

С учетом имеющихся сведений мы считаем наиболее вероятным бифункциональный механизм катализа карбоновой кислотой в реакции с участием галогенангидридов



С бифункциональным механизмом катализа согласуются следующие обстоятельства.

Во-первых, каталитическая активность уксусной кислоты в реакции с участием бутирилхлорида превышает (хотя и не очень существенно, в 2 раза) каталитическую активность практически равного по кислотности 3,4-динитрофенола.

Во-вторых, при катализе карбоновой кислотой реакции бутирилгалогенидов со спиртом проявляется такая же тенденция в изменении каталитической активности, как и в реакции бензоилгалогенидов с аминами, где бифункциональный механизм установлен однозначно<sup>8</sup>.

В-третьих, катализ 3,4-динитрофенолом в реакции бутирилхлорида со спиртом проявляется в двух параллельных потоках (в потоках с участием одной и двух молекул спирта), тогда как катализ уксусной кислотой проявляется лишь в потоке с одной молекулой спирта. Последнее обусловлено тем, что в каталитическом акте принимает участие не только гидроксильная группа карбоновой кислоты, но и карбонильная.

В-четвертых, реакция бутирилфторида с бутанолом 3,4-динитрофенолом не ускоряется. Сейчас нет определенного ответа на вопрос о том, почему этот фенол не ускоряет реакцию с фторангидридом и ускоряет процесс с участием хлорангидрида. Тем не менее, отсутствие катализа 3,4-динитрофенолом и очень высокий каталитический эффект карбоновой кислоты в реакции с фторангидридом тоже согласуется с бифункциональным механизмом катализа.

## Экспериментальная часть

Толуол<sup>9</sup>, бутанол<sup>10</sup>, уксусная кислота<sup>11</sup>, 3,4-динитрофенол<sup>12</sup> очищени, как указано ранее. Бутирилбромид<sup>13</sup> очищали перегонками при атмосферном давлении. Воздушно-сухуй посуду дополнительно осущали в вакуумном шкафу (IIO<sup>0</sup>, 2 мм) в течение 2 ч., куда перед охлаждением вводили сухой воздух.

При выполнении эксперимента использовали герметическую камеру, высущиваемую пятиокисью фосфора. Ход процесса контролировали хроматографическим методом по количеству образовавшегося бутилбутирата<sup>I</sup>. При этом реакцию с участием бутирилбромида (ввиду высокой скорости) предварительно останавливали прибавлением избытка толуольного раствора диэтиламина. Контрольными опытами здесь было показано, что за время работы количество образовавшегося эфира не меняется в присутствии диэтиламина. Все расчеты проводили по методу наименьших квадратов. Оценка точности характеризовалась среднеквадратичным отклонением.

#### Литература

- I. Н.П. Жильцов, Г.В. Семенюк. Укр. хим. ж., 46, 1087 (1980).
- M.Savolainen, E.Tommila, E.Lindqvist, Ann. Acad. Soi Fennicae. Ser. A, II, N 148, 1 (1969).
- 3. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов. Реакц. способн. орган. соедин., 2, 44 (1965).
- 4. Л.М.Литвиненко, Г.В.Семенюк, Н.П.Жильцов. ЖОрХ, <u>17</u>, 961 (1981).

- 5. Н.М.Олейник, Л.М.Литвиненко, М.Н.Сорокин. ЖОрХ, <u>9</u>, I693 (1973).
- A.S.N.Murthy, C.N.R.Rao, Appl. Spectrosc. Revs., 2, 69 (1968).
- 7. G.Allen, R.Cololough, J. Chem. Soc., 3912 (1957);
  А.К.Погорелий, В.Н.Барвиченко, В.В.Лобанов, Теор. и эксперим. химия, <u>15</u>, 547 (1979).
- 8. Л.М.Литвиненко, Г.В.Семенюк, Н.М.Олейник. ДАН СССР, <u>176</u>. 1107 (1967).
- 9. Г.В.Семеник, Л.М.Литвиненко, Л.Ф.Федорова. ЖОрХ, <u>10</u>, 2150 (1974).
- IO. P.B.Сендега, P.B.Визгерт, М.К.Михалевич, Реакц. опособн. орган. соедин., 7, 512 (1970).
- II. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Укр. хим. ж., <u>26</u>, 621 (1960).
- I2. M.Holleman, M.Wilhelmy, Reo.trav.Chim., 21, 432 (1902).
- ІЗ. Справочник химика, Л.-М., изд. "Химия", т. 2, 1964, 564.
Реакц. способн. орг. соед., т. 20, удк 53I.1:547.835+546.33:66I,72I.4 вып. I(69),1983

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 9-ХЛОРАХРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ А.Н.Гайлукевич, В.П.Черных, В.И.Макурина, А.А.Кравченко Харьковский государственный фармацевтический институт

Поступило 7 февраля 1983 г.

Исслелована кинетика реакции 9-хлоракоилинов с метанолятом натрия в абсолютном метаноле в интервале температур 328-346 К, рассчитаны константы скоростей реакции и энергии активации. Потенциометрическим метолом опрелелены вКа основной ионизации 9-хлоракридинов в 60%-ном волном диоксане при 298 К. Показано, что реакционная способность хлора в положении 9 в реакции его нуклеофильного замещения метанолятом натрия зависит от электронной природы заместителей в молекуле 9-хлоракридинов, а также от основности последних. Проведена корреляция логарифмов констант скоростей, энергий активации и величин рКа с постоянными заместителей. Установлено, что исследуемая реакционная серия является изокинетической.

9-хлоракридины широко используются при получении ряда лекарственных препаратов, новых биологически активных соединений<sup>1-3</sup>, а также в качестве аналитических реагентов<sup>4</sup>. Для выбора оптимальных условий синтеза на их основе перспективных в биологическом отношении производных 9-аминоакрилина, а также сравнительной оценки 9-хлоракрилинов, как аналитических реагентов, изучено влияние заместителей в их молекуле на реакционную спосооность хлора в положении 9. Для решения этого вопроса использована реакция нуклеофильного замещения его метанолятом натрия в абсолютном метаноле:



# R = H, $CH_3$ , $OCH_3$ , $NO_2$

Выделяющийся в результате реакции хлорид-ион определяли по методу Фольгарда<sup>5</sup>. Выбор метанолята натрия в качестве нуклеофильного реагента обусловлен его значительной реакционной способностью, а также данными о том, что взаимодействие его с ароматическими галоидопроизводными не осложняется автокатализом, в отличие от реакции с аминами<sup>6</sup>. При кинетических исследованиях применялась методика, используемая для изучения реакционной способности 4-хлорхинолинов и 9-хлор- в -хинииданов<sup>7</sup>.

Реакция 9-хлоракридинов с метанолятом натрия необратима, протекает с образованием 9-метоксизамещенных акридина (табл.I) и подчиняется кинетическому уравнению второго порядка, о чем свидетельствует постоянство констант скоростей (табл.2), рассчитанных по уравнению:

$$K = \frac{2,303}{t(a-B)} \cdot lg \frac{B(a-x)}{a(B-x)}$$

- где К константа скорости реакции (моль<sup>-I</sup>, сек<sup>-I</sup>); а,в-исходные концентрации метанолята натрия и соответствующих 9-хлоракридинов (М):
  - концентрация 9-метоксиакридинов (М) в момент времени t (сек).

Исследуемая реакция подчиняется уравнению Аррениуса, так для 2-метил-9-хлоракридина это уравнение имеет вид: lgk = 10,36 - <u>44.13.10</u> (r =0.996)

Существование линейной зависимости между логарифмами констант скоростей и величиной обратной температуры позволило вычислить энергия активации взаимодействия 9-хлоракридинов с метанолятом натрия, которые приведены в табл.2.

Таблица I

9-метоксипроизводные акридина



Значе- ние R <sup>x)</sup>	Выход,	Т.пл., <sup>о</sup> С	Найде но,%: N	Брутто-формула	Вычис- лено, % N
2-CH3	84	80-3	6,39	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO	6,27
4-CH3	78	83-5	6,32	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO	6,27
2- 01	76	<b>I2</b> 7–8	5,82	CI4HIOCINO	5,74
4- C1	73	108-110	5,86	CI4HIOCINO	5,74
2-0CH3	86	<b>I</b> 50	5,97	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	5,85
4-0CH3	82	<b>I</b> 05-6	5,88	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	5,85

х) Растворитель для кристаллизации - бензол

клж/моль 77,36 79,26 72,52 75,29 58,59 57,27 78-7I 40.23 5 C NaCl I 402 ± 0.028 0,126 ± 0,002 0 I88 ± 0 004 0, 323 ± 0, 032 5 346 ł ł ľ PH -CHOO! 0,815 ± 0,066 0,247 ± 0.020 ± 0,203 ± 0,004 0 II ± 0 002 78,060 ± I.820 0.127 ± 0,005 4,550 ± 0,307 342 K Cek-I 160 0 2,92I I-drom CH3 ONa 0 +08 ± 0 019 0 I24 ± 0 008 0 062 ± 0 002 2 604 ± 0,194 I 693 ± 0 138 0 043 ± 0 007 0 055 ± 0 005 53 214 ± I 05I 333 K K. 102. PH. 0.068 ± 0.004 0,033 ± 0,006 0.832 ± 0.013 0,262 ± 0,002 0,720 ± 0,005 ± 0,021 328 K ī 1 I3,687 202 2-0CH3 2- CH3 4- CH3 4-0CH3 2-C1 4-C1 H P4 1

Кинетические и термодинамические параметры реакции

Таблица 2

III

Значения констант скоростей исследуемой реакции зависят от природы и положения заместителя в молекуле 9хлоракридина. Введение в структуру последнего электроноакцепторных заместителей (особенно NO2-группы) приводит к существенному увеличению реакционной способности 9-хлоракридинов. Электронодонорные заместители оказывают противоположный эффект. Установленная закономерность свидетельствует о том, что скорость реакЦии нуклеофильного замещения хлора метанолятом натрия определяется в основном электронной плотностью в реакционном центре. Электронная плотность на атоме углерода в 9-ом положении акридинового цикла, определяющая реакционную способность 9-хлоракридинов, связана с основностью последних, что подтверждается наличием линейной корреляции между логарифмами констант скоростей реакции и величинами рКа (табл.3,4). Наиболее основные свойства проявляют 9-хлоракридины, содержащие в положениях 2- и 4- метоксигруппу. Замена последних на электроотрицательные атомы хлора приводит к снижению основности названных веществ. Из-за низкой растворимости 2-нитро-9-хлоракридина в 60%-ном водном диоксане измерить его величину рКа не представилось возможным. Она была рассчитана по уравнению зависимости 1gk-рКа (табл.4), полученному методом наименьших квадратов.

Логарифмы констант скоростей исследуемой реакции, энергии активации (E<sub>a</sub>) и величины pKa основной ионизации коррелируются для 2-производных с постоянными заместителей хинолина, а для 4-производных - с б -константами заместителей акридина, найденными нами ранее<sup>9</sup> (табл.3,4). Значения реакционных констант (5,575 и 5,471) в уравнениях I и 2 (табл.4) свидетельствуют о высокой чувствительности исследуемой реакционной серии к полярным влияниям заместителей. Положительные значения реакционных констант подтверждает вывод о том, что уменьшение электронной плотности в реакционном центре приводит к увеличению реакционной способности исследуемых веществ.

Существование линейной зависимости между логариф-

Константы ионизации 9-хлоракридина и его производных



R	рКа в 60% водном диоксане	Параметры корреляционной зависимости рКа – б
Н	3,29 <sup>*</sup>	
2-CH3	3,38	
4-CH3	3,45	pKa = 3,34 ± 0,03
2-01	3,10	-(I,98 ± 0,2I) б;
4-01	3,06	r = 0,998, S = 0,03
2-0CH3	3,56	
4-0CH3	3,52	
2- NO2	2,68**	

\* Средние отклонения значений рКа не превышают 0,08 ед.

₩ Рассчитано по уравнению № 4 зависимости lgK - pKa (табл. 4).

15

lg K <sup>333</sup>	MeTaH0-
lg K <sup>34I</sup> -	замещенных о
6-конотант,	кридина и его
lg K n EA N	реакции 9-хлора
араметры корреляции	ед н <sup>333</sup> - рНа для р
	N

лятом натрия

Корреляционное уравнение реакции	L	S	уравнения
lg K <sup>333</sup> = -2,692 ± 0,120 + (5,575 ± 0,308) + 6	0,992	0,058	Н
$\ell_{g} \mathrm{K}^{342} = -2,399 \pm 0,082 + (5,471 \pm 0,436) \cdot 6$	0,993	160'0	2
$E_{A} = 71,20 \pm 0.67 - (71,80 \pm 3,32) \cdot 6$	0,980	0, 570	3
$l_{g \rm K}^{333} = 9,505 \pm 0,119 - (3,643 \pm 0,216)$ pfa	0,984	0,118	4
$l_{g} R^{3+2} = -0, 139 \pm 0, 011 + (0, 937 \pm 0, 031) l_{g} R^{333}$	0,992	600 0	ŝ
Тизокин. = 528,2 К			9 (See 8 (See 8 (See 8 (See 9 (See

II4

мами констант скоростей реакции при различных температурах (уравнение 5 табл.4) показывает, что исследуемая реакционная серия является изокинетической<sup>10</sup>. Изокинетическая температура (528,2 К), рассчитанная из уравнения 4, лежит выше области температур, при которых проводились кинетические исследования. Это свидетельствует о том, что с повышением температуры чувствительность реакции к структурным изменениям в молекуле уменьшается.

#### ЭКСПЕР ИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика изучения кинетики реакции 9-хлоракридинов с метанолятом натрия.

На холоду в мерной колбе на 50 мл растворяют навески 9-хлоракридинов в 30-40 мл абсолютного метанола, добавляют рассчитанное количество 0,01 М метанолята натрия в абсолютном метаноле и доводят метанолом до метки. 5 мл приготовленного раствора реакционной смеси помещают в стеклянные ампулы, запаивают и погружают в термостат с точностью регулирования температуры ± 0,1°C. Концентрации хлоракридинов составляли 0,001-0,025 М, а метанолята натрия от 0,00408 до 0,102 М. За начало реакции принимают время погружения ампулы в термостат. Кинетические исследования проводили при 328,333,342,346 К.

Через определенный промежуток времени ампулу охлаждают и ее содержимое переносят в IO мл 0,3 н. раствора азотной кислоты. Содержание хлорид-иона определяли по Фольгарду. За окончательный результат при расчете константы скорости реакции брали средние значения из трех опытов, каждый из которых включал 8 измерений. Оценку точности полученных констант скоростей реакции проводили методом математической статистики (надежность 0,95)

Потенциометрическое титрование проводили с помощью потенциометра pH-340 со стеклянным и хлорсеребряным электродами в 60%-ном водном диоксане при 298 К. Величину рка рассчитывали как pH в точке 50% неитрализации.

II5

#### Литература

- I. Acheson R.M. 2 nd ed. N. Y.: Interscience Publ. -878 p., (1973).
- Альберт А. Акридины. В кн.:Гетероциклические соединения /Под ред. Р.Эльдерфильда.-М.:Изд-во иностр. лит., <u>4</u>, 373 (1955).
- 3. Skomiesky S. Review on the syntheses of the 9-substituted acridine (1970-1976). Heterocycles, 6, N 7, 987 (1977).
- Гайдукевич О.М., Бородай І.В. фотометричне визначення лІкарських препаратІв за допомогор 9-хлоракридину. - Фармац. журн., № 6, 23 (1980).
- Бемякин Ф.М., Карпов А.Н., Брусенцов А.Н. Аналитическая химия. – М.: Медгиз, ч.П. – 389 с., (1960).
- 6. Bishop R.R., Gavell E.A., Chapman N.B. Nucleophilic displacement reaction in aromatic systems. - J. Chem. Soc., <u>17</u>, 437 (1952).
- Уваров Д.И. Исследование в области производных в -хининданов. - Дис. ... канд.фармац. наук. - Харьков.-IIIс., (1974).
- 8. Справочник химика. М., Л.: Химия, <u>3</u>, 964 с., (1964).
- Безуглый В.Д., Шаповалов В.А., Гайдукевич А.Н. Полярографическое исследование акридина, 9-хлоракридина и его производных в диметилформамиде. – Химия гетероцикл. соединений. № 12, 1660 (1978).
- IO. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций, Химия (1967).
- II. Комарь Н.П. К вопросу о применении статистики в аналитической химии. - Журн. аналит. химии, 7, №5, 325 (1952).

II6

Реакц. способн. орг. соед., т. 20, вып. I(69), I983

УДК 541.127, 66.095.134

# ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОКСИЛЬНЫХ КИСЛОТ ТИТАНАЛКОГОЛЯТАМИ

П. Переэтерификация сложных эфиров ароматических кислот

А. Ури, А. Туулметс, В. Пальм Тартуский государственный университет, кафедра органической химии, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 16 февраля 1983 г.

Исследована кинетика переэтерификации бутиловых эфиров трех мета-замещенных бензойных кислот в гептане в интервале температур 25--75° С. Определены параметры активации. Найдена двухфакторная регрессионная модель, включающая перекрестный член, адекватно описывающая влияние строения эфира и температуры на реакционную способность бутилбензоатов в данной реакции.

В первой статье этой серии<sup>I</sup> было показано, что переэтерификация сложных эфиров титаналкоголятами может служить модельной реакцией при изучении влияний различных факторов строения, среды и температуры на протекание реакций сложных эфиров в апротонных растворителях. Обсуждаемая реакция имеет второй кинетический порядок (первый по каждому из реагентов) и не усложнена протеканием побочных процессов.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики реакции переэтерификации бутиловых эфиров м-замещенных бензойных кислот втор-бутилортотитанатом. Переэтерификация сложных эфиров XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C < (X = H, m-Cl, m-NO<sub>2</sub>) изучалась в гептане при овц свитературах 25, 50 и 75<sup>0</sup> С. Заместители в эфирах и температура измерений были выбраны так, чтобы при меньшей численности экспериментов интервалы изменения индукционных констант заместителей б° и температуры были бы по возможности шире.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

<u>Реактивы</u>. Гептан встряхивался со смесью концентрированных серной и азотной кислот, промывался водой и повторно перегонялся над гидридом кальция в атмосфере сухого аргона, сохранялся над гранулами молекулярного сита 4 Å. Все сложные эфиры приготовлялись из соответствующей кислоты и бутилового спирта. Содержание основного вещества было не ниже, чем 98% (по данным ГЖХ). Приготовление и очистка втор-бутилортотитаната описаны в первом сообщении<sup>I</sup> этой серии.

<u>Кинетические измерения</u>. Методика проведения реакции, ГЖХ-го анализа проб и расчета констант скорости описаны ранее<sup>I</sup>. Условия ГЖХ-го анализа приведены в табл. I.

Таблица I

Условия ГЖХ-го анализа реакционной смеси (стеклянная колонка 0,3х300 см, 7% фторсиликонового эластомера СКТФТ-I00 на носителе Chromaton-N Super, газ-носительазот).

Сложный эфир	Внутренний стандарт	Температура колонки
Бутилбензоат	Дифенилметан	182 <sup>0</sup> C
Бутил мета-хлорбензоат	Флуорен	190° C
Бутил мета-нитробензоат	Трифенилметан	240° C

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика переэтерификации бутиловых эфиров трех ароматических кислот втор-бутилортотитанатом в гептане была изучена при температурах 25, 50 и 75<sup>0</sup> С. Кинетические измерения выполнены в мономолекулярных условиях при большом (не менее, чем 20-кратном) избытке ортотитаната. Константы скорости псевдопервого порядка рассчитывались из зависимости  $In \varphi$ -t ( $\varphi$  — соотношение высот пиков исходного эфира и внутреннего стандарта, t — время реакции) по методу наименьших квадратов (НК). Поскольку константы скорости первого порядка  $k_{I}$ для переэтерификации втор-бутилортотитанатом линейно зависят от концентрации ортотитаната в широком интервале ее изменения<sup>I</sup>, измерения скоростей проводились при двух-трех концентрациях ортотитаната и константы второго порядка рассчитывались из соотношения

kII = kI/CTI

Величины к приведены в табл. 2.

#### Таблица 2

Константы скорости переэтерификации м-замещенных бутилбензоатов хс<sub>6</sub>н<sub>4</sub>с(0) Ови втор-бутилортотитанатом в гептане

-			and the second se	the state of the second s		
Номер опыта	X	t, <sup>o</sup> C	<sup>C</sup> TI, M	10 <sup>4</sup> .k <sub>I</sub> ,	10 <sup>4</sup> •k <sub>11</sub> M <sup>-1</sup> c <sup>-1</sup>	10 <sup>4</sup> .(k <sub>II</sub> ± ±S) 1'c <sup>-1</sup>
I	2	3	4	5	6	7
0 I 2 3 4 5	H	25,0 25,0 25,0 25,0 25,0 25,0	0,0342 0,0635 0,0868 0,1068 0,1068 0,1068	0,0211 0,0420 0,0556 0,0695 0,0696 0,0680	0,618 0,661 0,641 0,651 0,652 0,637	0,643+0,015
6 7 8	H	50,0 50,0 50,0	0,1050 0,1050 0,1050	0 <b>,333</b> 0 <b>,34</b> 7 0 <b>,344</b>	3,17 3,30 3,28	3,25+0,07
9 I0 II I2	H	75,0 75,0 75,0 75,0	0,0486 0,0486 0,1016 0,1016	0,56I 0,6I5 I,2I3 I,235	II,55 I2,66 II,94 I2,16	12,08+0,46

Продолжение таблицы 2

_I_	2	3	4	5	6	7
I3 I4 I5 I6	m-Cl	25,0 25,0 25,0 25,0	0,0868 0,0868 0,0342 0,0635	0,156 0,159 0,0739 0,114	I,80 I,83 2,16 I,80	I,90 <u>+</u> 0,18
17 18 19 20	m -Cl	50,0 50,0 50,0 50,0	0,1050 0,1050 0,0502 0,0502	0,770 0,776 0,409 0,374	7,33 7,39 8,14 7,44	7,58 <u>+</u> 0,38
21 22 23	m -Cl	75,0 75,0 75,0	0,0486 0,1016 0,1016	I,17I 2,642 2,59I	24,09 26,00 25,50	25,20+0,99
24 25 26 27	m –N0 <sub>2</sub>	25,0 25,0 25,0 25,0	0,0518 0,0518 0,1083 0,1083	0,219 0,228 0,474 0,470	4,22 4,40 4,38 4,34	4,33 <u>+</u> 0,08
28 29 30	<sup>m-N0</sup> 2	50,0 50,0 50,0	0,0502 0,0502 0,1050	0,762 0,837 I,770	I5,I7 I6,67 I6,86	I6,23 <u>+</u> 0,76
3I 32 33 34	m-N0 2	75,0 75,0 75,0 75,0	0,0486 0,0486 0,1016 0,1016	2,638 2,518 4,910 5,031	54,29 51,82 48,33 49,52	50,99 <u>+</u> 2,63

Значения энтропии активации данного процесса на I5--20 энтр. ед. отрицательнее соответствующих величин для щелочного гидролиза и алкоголиза (переэтерификации)<sup>3</sup> эфиров бензойных кислот, мало отличаясь от энтропии активации для переэтерификации н-бутилхлорацетата втор-бутилортотитанатом ( $\Delta s \neq = -42$  энтр. ед.<sup>I</sup>).

Параметры активации, рассчитанные по методу НК, имеют

#### значения, приведенные в табл. З.

Таблица З

Параметры активации переэтерификации бутиловых эфиров ароматических кислот XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOBu в гептане (при 25<sup>0</sup> C)

100000000000000000000000000000000000000				The Party of Street of Str	THE REAL PROPERTY IN COLUMN STATE
X	lg A	Е, <u>ккал</u> моль	∆Н <sup>*</sup> ккал <sup>*</sup> моль	∆s <sup>‡</sup> , энтр. ед.	∆G <sup>≠</sup> <u>ккал</u> <sup>ж</sup> моль
Н	4,70+0,06	12,14+0,09	II,55 <u>+</u>	-39,0	23,18
M-Cl	4,II+0,I3	10,70+0,19	I0,II+	-41,7	22,55
M-NO2	4,09+0,09	10,18+0,12	9,59+	-4I,8	22,05

Статистическая обработка данных выполнена на ЭВМ "Наири-З" с использованием программы для мультилинейного регрессионного анализа, составленной одним из авторов согласно модифицированному алгоритму. Последний предусматривает предварительную выбраковку статистически незначимых шкал аргументов, пока не достигнута минимально-необходимая степень ИХ ортогональности. Дальнейшее исключение шкал аргументов осуцествлено исходя из оценки величины отношения значений определителей корреляционной матрицы с учетом и без учета строкистолбца, составленного из коэффициентов корреляции вектора коррелируемых величин с векторами шкал аргументов. В качестве критерия использовали изменения этого отношения, обусловленные поочередным исключением шкал аргументов. Окончательная выборка шкал определяется их значимостью, согласно критерию Фишера (на уровне 0,95), и степенью ортогональности. Критерием достаточной ортогональности служит соблюдение для всех искомых коэффициентов условия

# S j < So.

\* Вычислены из значений 1g A и E.

16

- где So -- стардартное отклонение от гиперповерхности регресо сии в нормированном масштабе<sup>ж</sup>,
  - Sj -- стандартное отклонение j-го козффициента в нормированном масштабе<sup>ж</sup>.

Из числа шкал, не удовлетворяющих указанному критерию, исключению подлежит та, которая характеризуется максимальным значением относительной стандартной погрешности.

Общая степень ортогональности результата характеризуется следом SP обращенной корреляционной матрицы, численно равным отношению суммы квадратов стандартных отклонений коэффициентов к квадрату общего стандартного отклонения, выраженных в нормированном масштабе:

$$SP = \frac{x}{j} (s_j)^2 / s_0^2$$

В качестве показателей относительной добротности (эффективности) корреляции использовались<sup>4</sup>величины So и KEF = =  $1/SoF(f_1f_2)$ , где  $f_1 = m - 1$ 

> f<sub>2</sub> = m - n - 1 п -- число строк п -- число искомых коэффициентов

Абсолютный уровень адекватности описания характеризуется как обычно, величиной стандартного отклонения S от гиперповерхности регрессии в натуральном масштабе коррелируемых величин.

Исключение значимо отклоняющихся точек, согласно критерию Стюдента, может быть осуществлено последовательно на нескольких заданных уровнях значимости. В этой работе использовалась последовательность уровней 0,99; 0,97 и 0,95.

Волее подробное описание алгоритма и программы будет опубликовано особо.

Совместное влияние двух факторов, строения и температуры, на данный процесс, должно описываться с учетом перекрестных членов, уравнением (2).

В качестве нормырующих множителей использовались обратные значения квадратных корней от дисперсий для коррелируемой величины и шкал аргументов.

$$\lg k = \lg k_0 + a_1 6^o + a_2 \frac{1000}{T} + a_{12} \frac{6^o}{T} \frac{1000}{T}$$
(2)

При обработке данных были испытаны альтернативные оценки<sup>5</sup> для величин б° (см. табл. 4):

брек (вычислены исходя из данных для нескольких a) установочных реакционных серий\*).

б) буср (получены в результате осуществления проце-дуры усреднения в ходе обработки данных для 34 установочных серий).

Таблица 4

Альте	рнативные знач	чения о.
X	брек	б <sub>уср.</sub>
Н	(0)	(0)
3-01	0,37	0,39
3-NO2	0,71	0,69

В табл. 5 под номерами I и 2 приведены результаты обработки данных по уравнению (2). В обоих случаях была исключена точка № 15 (см. табл. 2). Член а, 6° (Ξ 96°) оказался незначимым. Такой результат соответствует изоэнтропийности (индукционного) эффекта заместителя. Уравнения I и 2 характеризуются высокими статистическими показателями.

Во втором варианте обработки данных перекрестные члены в исходную модель не включались (аддитивная схема). Этот вариант соответствует изоэнтальпийности реакционной серии. Коэффициенты этих уравнений приведены под номерами 3 и 4. Как видно из табл. 5, статистические показатели при обработке по первой (неаддитивной) схеме выше, чем по второй (аддитивной).

Поскольку рассчитанное из экспериментальных данных сред-

брек для рассматриваемых заместителей неотличиж Величины мы от соответствующих значений б° Гаммета.

							C BIMICOBT	
коэффициенты	и	статистика	уравнения	(3)	BUH	переэтерификации	X06H4COOBU	
		Brop-6y	<b>PANTOTOLM</b>	Har	DM B	renrade.		

(no)

KEF	289	243	83,2	84,3	273	249	50,7	3I,2	54,5	30,2
es S	0,059	0,059	0,057	0,057	6.077	0,077	0, 100	00 100	160 0	160*0
80	0,040	0,044	0,075	0,075	0,032	0,033	0,069	0,088	0,068	0,092
00	0,024	0,026	0,045	0,045	IIO O	0,012	610'0	0,024	0,018	0,024
n (no)	34(35)	34(35)	35(35)	33(35)	I3(I4)	I3(I4)	IO(IO)	(0I)0I	II(II)	(II)II
8.12	0,329+0,004	0,337+0,005	ı	1	,2K)	,2K)	, 2K)	, 2K)	,2K)	, 2K)
d'B	-2,56+0,02	-2,5540,02	-2,42+0,04	-2,42+0,04	(298	(298	(323	(323	(348	(348
ay	0	0	I,03±0,03	I,05±0,05	I0 0741 I	I,20+0,0I	0,98+0,02	I,01±0,03	0,88±0,02	0,90+0,02
lg ko	4,37+0,07	4,36+0,07	3,99+0,13	3,98±0,I3	10°0761°1-	-4, I9+0,0I	-3,49 <u>+</u> 0,0I	-3,50+0,03	-2,92+0,02	-2,93+0,03
60	6 pek.	6 ycp.	6 per.	sycp.	брек.	Sycp.	6 pek.	Sycp.	épek.	Sycp.
教室	н.	~	3.	4.	5.	.9	7.	ω.	6.	10.

I24

нее стандартное отклонение в нормированном масштабе  $g_{3\kappa cn}^{\circ} = 0,037$  мало отличается от  $s^{\circ}$  для уравнений I и 2 (табл. 5), то можно сказать, что эти уравнения адекватно описывают влияние строения эфира и температуры на данный процесс и переэтерификацию эфиров ароматических кислот титаналкоголятами следует считать изоэнтропийной реакционной серией.

Под номерами 5--ІО в табл. 5 приведены результаты обработки данных измерений при одной температуре по уравнению Гаммета (см. рис. I):

$$\lg k = \lg k + a_1 6^{\circ}$$

Сравнение полученных значений а<sub>1</sub>(= 9) с его величинами для щелочной переэтерификации (метанолиза, 9<sub>25°</sub>= 2,53) показывает, что переэтерификация сложных эфиров титаналкоголятами менее чувствительна к влиянию индукционного эффекта, а ее переходное состояние, по-видимому, менее полярно.



Рис. I. Зависимость 1g k<sub>I1</sub> от б<sup>о</sup>рек для переэтерификации втор-бутилортотитанатом в гептане при температурах 25° C (о), 50° C ( ( ) и 75° C ( ).

#### ЛИТЕРАТУРА

- I. А. Ури, А. Туулметс. Реакц. способн. орг. соед., <u>18</u>, вып. 2(66), 177(1981).
- E.K. Euranto, in "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", ed. S. Patai, Interscience, London, 1970, ch. 11.
- J. Koskikallio, in "The Chemistry of Carboxylie Acids and Esters", ed. S. Patai, interscience, London, 1970, ch. 3.
- 4. Е.Н. Львовский. Статистические методы построения эмпирических формул. "Высшая школа", М., 1982, стр. 67.
- Таблицы констант скоростей и равновесий гетеролитических органических реакций, ред. В.А. Пальм, т. 5(2), ВИНИТИ, М., 1978.

УДК 539.196.3

Реакц. способн. орг. соед., т. 20, вып. I(69), I983

## НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО РЕАКЦИОННОГО ПОЛЯ. Ш. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИОНЫ

#### М.М. Карельсон

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

Поступило I февраля 1983 г.

Приведены результаты неэмпирических расчетов молекулярных ионов H<sub>3</sub>0<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, FO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>, а также молекул фторзамещенных производных аммиака и соответствующих протонизованных ионов методом самосогласованного реакционного поля. Произведены расчеты гидратационных комплексов ионов гидроксония и гидроксила, а также молекулы воды. Для диссоциации простых спиртов и замещенных ионов аммония оценено влияние неспецифической электростатической сольватации на энергию равновесия.

#### I. Введение

Исследование влияния растворителя на различные свойства молекул имеет важную роль в теории химической реакционной способности. В разных теоретических и полуэмпирических моделях взаимодействия между растворенной частицей и растворителем обычно разбиваются на два класса — в т.н. неспецифические и специфические эффекты<sup>I</sup>, в несомненный интерес представляет учет сольватационных эффектов в квантовохимических расчетах. Более короткодейс твующие специфические взаимодействия (комплексообразование, водородные связи) удается учитывать путем использования традиционной теории Хартри-Фока для системы, содержащей наряду с молекулой (или ионом) растворенного вещества несколько молекул растворителя<sup>3, 4</sup> Учет макроскопических электростатических эффектов можно осуществлять в рамках модели реакционного поля Кирквуда<sup>5, 6</sup>

В первом сообщении этой серии<sup>7</sup> был предложен метод самосогласованного реакционного поля (ССРП) для учета неспецифических макроскопических эффектов среды в рамках неэмпирической схемы квантовохимического расчета молекул. В настоящей работе этот метод расширен для изучения взаимодействия заряженных частиц с растворителем (с диэлектрической средой).

Исходя из теории реакционного поля Кирквуда<sup>В</sup>, молекулярный ион в гомогенной диэлектрической среде можно описывать следующим модельным гамилтонианом

$$H = \hat{H}_{o} + \hat{U}_{o}, \qquad (I)$$

где H<sub>о</sub> обозначает гамилтониан изолированной молекулы, а оператор

$$\widehat{U}_{o} = -\frac{1}{2} \left[ \frac{Q^{2}}{a_{o}} \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \right) + \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu^{2}}{a_{o}^{3}} \right]$$
(2)

представляет его взаимодействие со средой с дизлектрической проницаемостью & . При этом сделано также предположение, что исследуемая частица находится в растворителе в полости с радиусом а<sub>0</sub> и при наличии суммарного ионного заряда Q имеет также дипольный момент, соответствующий оператору Для решения системы уравнений типа Рутана-Халла в процедуре ССРП используется следующий электронный гамилтониан:

$$\widehat{H}(\Phi) = \widehat{H}_{0} + \overline{g}.\overline{r}. \langle \Phi/\hat{\mu}/\Phi \rangle , \qquad (3)$$

где через Е обозначен т.н. тензор проницаемости реакционного поля:

$$\overline{g} = \frac{2\varepsilon - 1}{(2\varepsilon + 1) a_o^3} , \qquad (4)$$

I28

$$\mathbf{E}_{\mathbf{\Pi}} = \mathbf{E}_{\mathbf{\Im}\mathbf{\Pi}} + \mathbf{\tilde{g}} \sum_{\boldsymbol{\mathcal{V}}}^{\mathbf{M}} Z_{\boldsymbol{\mathcal{V}}} \mathbf{\tilde{R}}_{\boldsymbol{\mathcal{V}}} \langle \Phi | \mathbf{\hat{\mu}} | \Phi \rangle + \sum_{\boldsymbol{\mathcal{V}} < \mathbf{\mathcal{H}}}^{\mathbf{M}} \frac{Z_{\boldsymbol{\mathcal{H}}} Z_{\boldsymbol{\mathcal{V}}}}{|\mathbf{R}_{\boldsymbol{\mathcal{H}}} - \mathbf{\tilde{R}}_{\boldsymbol{\mathcal{V}}}|} - \frac{4}{2} \frac{Q^2}{a_o} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}\right)$$
(5)

где электронная энергия

$$\mathbf{E}_{3\pi} = \sum_{ij} P_{ij}H_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} P_{j}P_{kl}(\langle ij|kl \rangle - \frac{1}{2}\langle ik|jl \rangle)$$
(6)

В последней формуле  $R_{g}$  являются элементами матрицы плотности,  $\langle g | k l \rangle$  есть интегралы межэлектронного отталкивания, а величины

$$H_{q} = \langle i | \hat{H}_{oct} | j \rangle + \bar{g} \langle i | \hat{h} \cdot \langle \Phi | \hat{\mu} | \Phi \rangle | j \rangle$$
(7)

 элементы матрицы модифицированного одноэлектронного гамилтониана остова.

Практически данный метод ССРП ЛКАО МО реализован как модификация стандартной программы ГАУССИАН 70<sup>9</sup>, позволяющая осуществлять расчеты молекул на базисах ОСТ- NГ и N-ЗІГ.

#### 2. Результаты расчетов

#### а) Простые молекулярные ионы

Численные результаты проведенных ССРП ЛКАО МО расчетов ионов H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, CH<sup>-</sup>, FO<sup>-</sup> и CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> даны в таблицах I—4. При вычислений предполагались значения диэлектрической проницаемости среды, соответствующие либо газовой фазе ( $\mathcal{E} = I$ ), I,4-диоксану ( $\mathcal{E} = 2,209^{IO}$ ), этанолу ( $\mathcal{E} = 20,74^{IO}$ ), либо воде ( $\mathcal{E} = 80, I^{IO}$ ). Радиусы полости в среде а<sub>о</sub> были оценены исходя из вандерваальсовских радиусов, составляющих ионы атомов, или их молекулярных рефракций.

В расчетах использовалисы следующие численные значения:

для  $H_30^+$  а = 1,95 Å, для ОН<sup>-</sup> а = 1,41 Å, для FO<sup>-</sup> а = 1,95 Å ; и для  $CH_30^-$  а = 2,25 Å. Для первых трех ионов при каждом вычислении произведена полная оптимизация длин связей, а для  $CH_30^-$  принята оптимальная структура изолированного иона (исходя из расчета на базисе ОСТ-ЗГ) со следующими геометрическими параметрами: длины связи  $^{1}_{CH}$ =1,083  $^{1}_{00}$  = 1,43 Å, валентные углы  $\angle$  HCH = 107,92°,  $\angle$  HCO = 110°. Все расчеты проведены, используя гауссовый базис ОСТ-ЗГ. Для иона  $H_30^+$  исследовалась также зависимость расчетных данных от базиса (N-ЗІГ, где N =4 или 6).

#### б) Сольватационные комплексы

Результаты ССРП ЛКАО МО расчета гидратационных комплексов  $H_30^+(H_20)_3$ , ОН<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> и  $H_2O(H_2O)_4$  приведены в табл. 5. Вычисления проведены при значениях диэлектрической проницаемости в тензоре реакционного поля, соответствующих газовой фазе ( $\mathcal{E} = I$ ) и жидкой воде ( $\mathcal{E} = 80.1$ ). Использовался гауссовый базис ОСТ-ЗГ. Для комплекса  $H_3O^+(H_2O)_3$  принималась пирамидальная структура, где три молекулы  $H_2O$  образуют три водородные связи с тремя атомами водорода иона гидроксония. Для комплексов  $H_2O(H_2O)_4$  и ОН<sup>-</sup>( $H_2O)_4$  с четырьмя водородными связями предполагалась тетраэдрическая структура типа льда. Длины водородных связей оптимизированы в ходе расчетов. Радиус полости в среде для всех комплексов принимался равным  $a_0 = 4, 56$  Å.

#### в) Фторзамешенные аммиака и ионов аммония

В таблицах 6--9 приведены численные результаты ССРП ЛКАО МО расчетов молекул  $\rm NH_3$ ,  $\rm NH_2F$ ,  $\rm NHF_2$  и  $\rm NF_3$ , а соответствующих протонизованных частиц  $\rm NH_4^+$ ,  $\rm NH_3F^+$ ,  $\rm NH_2F_2^+$  и  $\rm NHF_3^+$ . В отличие от расчетов гидроксильных соединений использовался гауссовый базис 4-ЗІГ. Для нейтральных молекул предполагалась пирамидальная структура (кроме  $\rm NF_2$ , которая имеет плоскую геометрию), а для ионов тетраздрическая структура. Для каждой молекулы и иона использованы оптимальные ССП длины связи. Расчеты проведены при значениях диэлектрической проницаемости среды, соответствующих газовой фазе ( $\varepsilon = I$ ), I,4-диоксану ( $\varepsilon = 2,209$ ), диметилсульфоксиду ( $\mathcal{E} = 48,9$ ) и жидкой воде ( $\mathcal{E} = 80, I$ ). Радиус полости в среде принимался равным  $a_0 = 3$  А для каждой исследованной частицы.

## 3. Обсуждение результатов

Электростатическое взаимодействие между ионной молекулой и окружающей диэлектрической средой может быть разделено на две части. Первое слагаемое в уравнении (2) соответствует энергии сольватации точечного заряда по Борну, а второе выражает энергию взаимодействия диполя с диэлектрическим растворителем по Кирквуду. Борновская энергия не включена в электронный гамилтониан и, таким образом, не влияет на электронную волновую функцию и электронную энергию. Его численное значение, однако, превышает многократно энергию дипольного взаимодействия (см. табл. 8-9 для замещенных аммиака и аммоний-ионов). В то же время дипольная энергия Кирквуда может иметь определяющее значение для геометрической структуры молекулярного иона. Интересным примером такого влияния является ион гидроксония H<sub>3</sub>0<sup>+</sup>, для которого обычные ССП расчеты без поляризационных функций предсказывают плоскую структуру как наиболее стабильную. Добавление потенциала взаимодействия диполя с диэлектрической средой, однако, повышает относительную стабильность пирамидальной конфигурации, которая является энергетически предпочтительной в средах с є > 2 (см. табл. I).

Несомненно представляет большой интерес исследование влияния диэлектрической среды на химическую реакционную способность при помощи квантовохимических расчетов. Нами сделана предварительная попытка оценить влияние растворителя на одну из простейших реакций — на равновесие протонирования органических оснований. Используя ранее опубликованные данные для нейтральных соединений<sup>8</sup>, вычислены энергии реакций (разности потенциальной энергии реагентов и продуктов) для равновесий:

$$X0^- + H_30^+ \rightleftharpoons X0H + H_20$$

(8)

I3I

Диэлектриче- ская проница- емость среды	Базис	Структура	Полная энер- гия (ат.ед.)	Дипольный момент (Д)	Длина связи ROH (A)	0° 0	∆ <sup>₽</sup> В Эл (ккал/моль)
I	OCT-3P	пирамидальная	-75,329301	2,250	0,9934	-0,2366	(0)
	4-31r	пирамидальная	-76,187502	2,524	1046.0	-0,6811	(0)
		плоская	-76,200600	0	0,9621	-0,7495	(0)
	6-31F	пирамидальная	-76,263067	2,524	17399,0	-0,6838	(0)
		плоская	-76,27633I	0	0,9612	-0,7554	(0)
2,209	OCT-3L	видамидальмая	-75,412113	2,265	0,9959	-0,2437	-49,30
	4-3II	пирамидальная	-76,271572	2,590	0,9776	-0,7021	-49,94
60,1	OCT-3L	пирамидальная	-75,480576	2,2835	0,9977	-0,2533	60 06-
		плоская	-75,470032	0	0,9752	-0,2486	-84,06
	4-3IF	пирамидальная	-76,345124	2,662	0,9829	-0,7295	-92,25
		плоская	-76,334593	0	0,9629	-0,7495	-84,06
	6-3II	пирамидальная	-76,421027	2,660	0,9788	-0, 7330	-92, 23
		плоская	-76.410321	0	0,9612	-0.7554	-84,06

I32

Результаты ССРП ЛКАО МО расчетов иона ОН<sup>-</sup>на базисе ОСТ-ЗГ

Диэлектриче- ская прони- цаемость среды	- Полная энергия (ат.ед.)	Дипольный момент (Д)	Длина связио гон (А	б <sub>о</sub>	Δ <sup>F</sup> <sub>Эл</sub> в (ккал/моль)
I	-74,064663	0,5998	1,0451	-0,7577	(0)
2,209 20,74 80,I	-74,169046 -74,248971 -74,256438	0,6549 0,9105 0,9538	I,055I I,0759 I,0793	-0,7385 -0,7005 -0,6942	-64,80 -II3,66 -II8,I5

а) радиус полости в среде а = I,4I Å

б) дробный заряд на атоме кислорода (по Малликену)

в) свободная энергия электростатической солвватации

Таблица 3

Результаты ССРП ЛКАО МО расчетов иона **го**а базисе ОСТ-ЗГ

Диэлектри- ческая про ницаемости среды	- Полная 5- энергия 5 (ат.ед.)	Дипольный момент (Д)	Длина связи Гог (А)	б <sub>о</sub>	∆ <sup>₽</sup> Эл
I	-171,533695	I,5718	I,2842	-0,6600	(0)
2,209	-171,619394	I,7569	I,3083	-0,6408	-47,23
20,74	-171,690174	2,1046	I,353I	-0,6063	-83,44
80,I	-171,697305	2,1717	I,3620	-0,5998	-86,86

а) радиус полости в среде а = 1,95 Å

I33

Результаты ССРП ЛКАО МО расчетов иона СН<sub>3</sub>0<sup>-а</sup> на базисе ОСТ-ЗГ

Диэлектри- ческая про- ницаемость среды	Полная Д - энергия (ат.ед.)	ципольный момент (Д)	б <sub>о</sub> б	б <sub>с</sub> в	∆F эл (ккал/моль)
I	-112,629310	) I,7975	-0,6578	-9,1334	(0)
2,209	-112,760710	2,1512	-0,6894	-0,1346	-42,93
20,74	-112,824806	5 2,4429	-0,7263	-0,1375	-76,87
80,I	-112,829875	5 2,4761	-0,7305	-0,1378	-80,05

а) Радиус полости в среде а = 2,25 Å

б) Дробный заряд на атоме кислорода (по Малликену)

в) Дробный заряд на атоме углерода (по Малликену)

Таблица 5

Результаты ССРП ЛКАО МО расчетов сольватационных комплексов  $H_30^+(H_20)_3$ ,  $OH^-(H_20)_4$  и  $H_20(H_20)_4$  на базисе ОСТ-ЗГ<sup>а</sup>

Комплекс	Диэлектрическая проницаемость среды	Полная энер- гия (ат.ед.)	Полная энергия сольватацион- ной сферыо (ат. ед.)	
$H_{2}0^{+}(H_{2}0)_{3}$	I	-300,341657	-224,881344	
5 2 5	80,I	-300, 399348	-224,881448	
OH-(H_0)	I	-373,988427	-299,792220	
6 4	80,I	-374,046939	-299,793115	
$H_{2}O(H_{2}O)$	I	-374,851885	-299,845246	
6 6 4	80,I	-374,854901	-299,846091	

а) Радиус полости в среде а = 4,564 А

б Энергия комплекса без центральной частицы (иона H<sub>3</sub>0<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> или молекулы H<sub>2</sub>O).

Результаты ССРП ЛКАО МО расчетов для молекулы <sub>NH3</sub> и иона NH<sup>+</sup><sub>4</sub> на базисе 4-31Г

********				============
Молекула	Диэлектрическая проницаемость среды	Полная энер- гия (ат.ед.	– Диполь– ) ный мо– мент (Д)	∆ <sup>F</sup> эл (ккал/моль)
NH	I	-56,097263	2,109	(0)
2	2,109	-56,098799	2,128	-0,539
	48,9	-56,100997	2,153	-I,I98
	80,I	-56,101088	2,154	-1,213
NH <sup>+</sup>	I	-56,455516	0	(0)
4	2,209	-56,503624	0	-30,137
	48,9	-56,541907	0	-54,2II
	80,I	-56,542610	0	-54,652

Таблица 7

Результаты ССРП ЛКАО МО расчетов для молекулы NH\_F и иона NH\_F<sup>+</sup> на базисе 4-31Г

======== Молекула	Диэлектричес- кая проницае- мость среды	Полная энер- гия (ат.ед.)	Дипольны момент (Д)	ій АҒ <sub>ЭЛ</sub> (ккал/моль)
NH	I	-154,751357	2,873	(0)
-	2,209	-154,754580	2,940	-I,024
	48,9	-154,758724	3,024	-2,321
	80,I	-154,758790	3,025	-2,393
NH F+	I	-155,057231	2,128	(0)
,	2,209	-155,116850	2,187	-30,802
	48,9	-155, 147232	2,262	-55, 522
	80,I	-155,148465	2,264	-55,990

Результаты ССРП ЛКАО МО расчетов молекулы  ${\rm NHF}_2$  и иона  ${\rm NH}_2{\rm F_2}^+$  на базисе 4-31Г

Молеку- ла	Диэлектричес- кая проница- емость среды	Полная энер- гия (ат.ед.)	Диполь- ный мо- мент (Д)	∆ <sub></sub> F <sub>Эл</sub> (ккал/моль)
NHF	I	-253, 407272	2,561	(0)
2	2,209	-253,409824	2,621	-0,896
	48,9	-253,413057	2,681	-I,869
	80,I	-253,413138	2,682	-I,884
NH F	I	-253,665392	2,272	(0)
5 5	2,209	-253,715524	2,320	-30,927
	48,9	-253,756465	2,384	-55,742
	80,I	-253,757125	2,386	-56,144

Таблица 9

Результаты ССРП ЛКАО МО расчетов молекулы NF и иона NHF<sub>3</sub><sup>+</sup> на базисе 4-3IГ

Моле- кула	Диэлектричес- кая проница- емость среды	Полная энергия (ат.ед.)	Дипольный момент (Д)	∆ F <sub>эл</sub> (ккал/моль)
NF	a)	-352,062906	0	(0)
NHF ,+	I	-352,273792	I,84I	(0)
3	2,209	-352,347101	I,889	-30,586
	48,9	-352,414098	I,926	-55,387
	80,I	-352,415426	I,927	-55,804

Молекула NF<sub>3</sub> обладает оптимальной плоской структурой и поэтому в рамках данной модели реакционного поля не взаимодействует с диэлектрической средой. И

$$NX_{3} + H_{3}0^{+} \implies NX_{3}H^{+} + H_{2}0$$
 (9)

Энергии реакций выражаются через следующие формулы, соответственно

$$\Delta E_1 = E_{H_20} - E_{H_30} + E_{X0H} - E_{X0}^-$$
(10)

И

$$\Delta E_2 = E_{H_20} - E_{H_30^+} + E_{NX_3H^+} - E_{NX_3}$$
(II)

В растворителях с более высоким значением диэлектрической проницаемости разности энергий (IO, II) имеют меньшие значения (см. рис. I для диссоциации спиртов), и равновесия (8, 9) сдвинуты влево. Такое поведение согласуется также с классическими представлениями об электростатической сольватации.

Исходя из результатов ССРП ЛКАО МО расчетов, возможна также оценка относительных величин эффектов заместителя в молекуле реагента в растворителях с разной диэлектрической проницаемостью. Так, для реакций (8), чувствительность энергий реакций к электронным эффектам заместителя увеличивается в средах с меньшим значением диэлектрической проницаемости (ДП) (см. рис. I). Разность в энергиях реакций для молекул H<sub>2</sub>O (X = H) и FOH (X = F) в газовой фазе составляет 5I,7 ккал/моль, в то время как в растворителе с ДП жидкой воды эта величина только 28,4 ккал/моль. Эти значения энергий соответствуют значениям константы реакций  $g^* = 19,81$  ( $\varepsilon = 1$ ) и  $g^* = 10,88$  ( $\varepsilon = 80,1$ ).

Интересным примером обращения эффектов заместителя на реакционную способность в разных растворителях является экспериментально хорошо известный факт о разных рядах кислотности алкилзамещенных спиртов в газовой фазе и в воде<sup>12</sup>. Согласно расчетным данным, полученным в этой работе (см. рис. I), главной причиной такого явления является различие в неспецифи-

18





ческой электростатической сольватации алкокси- и гидроксилионов в соответствующих средах. Алкильные группы имеют большую поляризуемость в сравнении с водородом или фтором, что является причной большей чувствительности алкокси-ионов к стабилизирующим электростатическим эффектам растворителя.

Однако даже беглое сравнение абсолютных величин расчетных и экспериментальных энергий указывает на существенную роль специфической сольватации в равновесиях протонирования оснований (8, 9). Расчетные энергии для равновесия

$$H_30^+ + 0H^- \rightleftharpoons H_20 \tag{12}$$

с учетом специфической сольватации в первой координационной

I38

сфере частиц, участвующих в реакции, приведены в табл. 5. Эти результаты указывают на один и тот же порядок величины влияния специфической и неспецифической сольватации. Соответствующие вклады в энергию равновесия при переходе от газовой фазы к жидкой воде имеют следующие расчетные значения:

 $\triangle E$  (специф.) = 105,6 ккал/моль и  $\triangle E$  (неспециф.) = = 197,4 ккал/моль. Вычисленная энергия реакций в воде  $\triangle E$  (H<sub>2</sub>O) = -26,5 ккал/моль сравнима со значением экспериментальной свободной энергии реакций  $\triangle G$  (H<sub>2</sub>O) = = -24,1 ккал/моль.

Взаимодействие молекулы с окружающей диэлектрической средой определяется главным образом двумя характеристиками. Во-первых, это размеры молекулы, определяющие величину энергии образования полости в растворителе. Во-вторых, это полярность и поляризуемость молекулы, характеризуемые его дипольным моментом и распределением электронного заряда.

#### Литература

- I. В.А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций. "Химия", Д., 1977.
- 2. Г.М. Жидомиров, А.А. Багатурянц, И.А. Абронин, Прикладная квантовая химия. "Химия", М., 1979.
- J. Hylton, R.E. Christoffersen, and G.G. Hall, Chem. Phys. Lett., <u>26</u>,(4), 501(1974)
- 4. O. Tapia and O. Goecinski, Mol. Phys., 29, (6), 1653(1975).
- 5. W. Förster, P. Birner, C. Weise, Wies.Zeitschr.Karl-Marz-Univ.(Leipzig), <u>28</u>,(6),647(1979)
- 6. J. Emsley, J. Lucas, R.E. Overill, Chem. Phys. Lett., <u>84</u>, (3),593 (1981)
- 7. J.G. Kirkwood, J.Chem. Phys., 2, (2), 351 (1934)
- 8. М.М. Карельсон, Реакц. способн. орг. соед., <u>17</u>, (4), 363 (1980).
- W.G. Hehre, W.A. Lathan, R.Ditchfield, M.D. Newton, J.A. Pople, QCPE Program No 236, Indiana University, Bloomington, Indiana.
- IO. Справочник химика, т. I, "Химия". M.-I., 1962.

- 11. P. Čarsky, M. Urban, Lecture Notes in Chemistry, 16, Springer, Berlin, 1980.
- I2. И.А. Коппель, М.М. Карельсон. Реакц. способн. орг. соед., <u>II</u>; (4), 985 (1975).

# содержание

И.А.	Коппель, У.Х. Мёльдер. Зависимость
	потенциалов ионизации и сродств к протону от
	строения. П. Сродства к протону. Корреляции с
	константами заместителей и поляризуемостью 3
И.А.	Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пик-
	в е р. Фотоэлектронные спектры молекул. I. Спирты. 45
С.П.	Тумкявичюс, П.И. Вайнилави-
	чю с. Влияние заместителей на химические сдви-
	ги аминогрупп гидразидов 5-замещенных 2-пирими-
	динкарбоновых кислот в спектрах <sup>I</sup> H-ЯМР 84
В.И.	Макурина, В.П. Черных, И.С. Гри-
	ценко. Кислотно-основные свойства замещенных
	амидов и гидразидов аренсульфогидразидов янтар-
	ной кислоты и их производных 94
Г.В.	Семенюк, Н.П. Жильцов, Л.М. Лит-
	виненко. Влияние природы атома галогена в
	бутирилгалогениде на кинетику реакций с бутано-
	лом в присутствии кислотных добавок 100
A.H.	Гайдукевич, В.П. Черных, В.И. Ма-
	курина, А.А. Кравченко. Реакцион-
	ная способность 9-хлоракридина и его производ-
	ных
А. У	ри, А. Туулметс, В. Пальм. Пере-
	этерификация сложных эфиров карбоксильных ки-
	слот титаналкоголятами. П. Переэтерификация слож-
	ных эфиров ароматических кислот II7
M.M.	Карельсон. Неэмпирические расчеты мето-
	дом самосогласованного реакционного поля.
	Ш. Молекулярные ионы I27

#### ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

- Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
- 2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через I,5 интервала с одной стороны листа в занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах I5,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной.
- 3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует прило – жить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2: I по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
- 4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
- Сборник издается на двух языках русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
- 6. В английском варианте статьи:
  - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, I0,5 вместо I0,5);
  - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторав больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
  - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).
- 7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Absracts".

- 8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедлих до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts.sposobn.organ.soedin", после 1975 года - "Organic Reactivity".
- 9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНКНИЙ. Том X. Вып. I (69). Март 1983. На русском языке. Тартуский государственный универонтет. 9ССР, 202400. г. Тарту, ул. Иникооли. 18. Ответственный редактор В. Пальм. Подписано к печати 28.04.1983. МВ 02955. Формат 60х84/16. Бумата писчая. Машинопись. Ротапринт. Усетко-нечаленых листов 8,37. Учетко-нечаленых листов 6,68. Печатных листов 9,0. Тиран 400. Заказ № 495. Цена I руб. Типография 1ГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона, I4.