

ISSN

0494-7304

0375-9520



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIV

ВЫП. I (85)

Март 1987

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIV

ВЫП. I (85)

Март 1987

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.А. Пальм (отв. редактор)

В.И. Минкин

А.Ф. Попов

И.А. Коппель

М.М. Карельсон



9480

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной. На первой странице статьи следует оставить сверху два пустых ряда для названия сборника, а название статьи следует писать, отступив 6 см сверху от начала листа.
3. Математические символы, напр. $\log$, $\max$, а также химические элементы и латинские названия журналов, книг и т.д. вписываются по возможности на машинке.
4. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует прилагать четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
5. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями и актом экспертизы.
6. Сборник издается на двух языках -- русском и английском; поэтому необходим идентичный русскому текст статьи на английском языке.
7. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (напри-

мер, 10.5 вместо 10,5);

- б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
- в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).

8. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".

9. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 г., название сборника следует писать в виде "Reacts. sposobn. organ. soedin.", после 1975 г. — "Organic Reactivity".

10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

УДК 541.12.038.2+541.459

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКУ ГОМОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

I. ТЕРМОЛИЗ ЭФИРОВ ПЕРКИСЛОТ.

Е.М.Гаврылив, Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг.

Институт геологии и геохимии горючих ископае-
мых АН УССР, Львов.

Львовский политехнический институт

Поступило 29 декабря 1986 г.

Посредством многопараметрового уравнения линейности свободных энергий обобщены данные по влиянию свойств среды на скорость термического разложения трет-бутиловых эфиров надбензойной и о-тиофенилнадбензойной кислот.

В отличие от гетеролитических реакций, влияние растворителей на скорость гомолитических процессов изучено сравнительно мало, а проведенные исследования имеют, как правило, качественный характер. Вследствие сложности и многостадийности реакций с участием свободных радикалов количественные обобщения воздействия среды проведены только для нескольких самых простых случаев: неиндуцированного распада трет-бутилового эфира надмуравьиной кислоты ^{1,2} и трет-бутилпероксида ¹, перегруппировки кумилпербензоата ¹, распада диацильных пероксидов ^{3,4}, а также димеризации феноксильных радикалов ^{2,5}. Поэтому дальнейшие исследования в этой области будут представлять несомненный интерес.

В ставшем уже классическим исследовании Р.Е. Пинко-
ка ⁶ по катализированному пиридином термолитическому разложению трет-бутилперформата /ТБПФ/ в 20 растворителях при 90°C установлено, что скорость процесса при переходе от неполярного н-гептана до нитробензола возрастает на два порядка, однако на ли-

нейную зависимость $\lg k$ от параметра Кирквуда укладываются лишь величины для некоторых растворителей, причем можно предположить наличие даже двух линейных зависимостей: для полярных растворителей и для углеводородов /рис. I/.

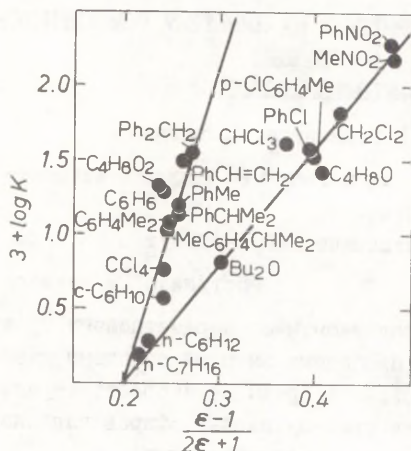
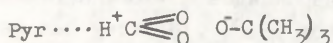


Рис. I. Зависимость скорости распада трет-бутилперформата от полярности по ⁶ (1); альтернативная зависимость для углеводородов (2) .

Последняя возможность автором не обсуждается. Для малополярных растворителей отмечена также линейная зависимость $\lg k$ от поляризуемости среды ⁶ . Установлено также наличие связи констант скорости распада ТБПФ в некоторых растворителях со скоростью кватернизации аминов в тех же средах. Автор полагает, что распад имеет ионный характер, обусловленный каталитическим влиянием пиридина по схеме:



с чем однако не согласуется независимость скорости процесса от его концентрации. В ряде растворителей (напр., в простых эфирах) возможен другой механизм процесса, с образованием HCOOH вместо CO_2 , подавляемый добавками хинона или кислорода, что более характерно для индуцированного радикального разложения пероксидных соединений.

Данные работы ⁶ были количественно обобщены

В.А.Пальмом и И.А.Коппелем ^I, показавшими, что скорость реакции определяется в соответствии с предположениями работы ⁶, неспецифической сольватацией. Однако достигнутый коэффициент корреляции довольно низкий $R = 0,895$. Проведенное нами в ² дополнительное исследование показало, что при условии учета специфической электрофильной сольватации активированного состояния перэфира удается достичь удовлетворительного обобщения данных по скорости его распада в 18 растворителях: $R = 0,987$. Показательно, что попытка учета влияния среды на этот процесс посредством только одного параметра электрофильности E_T приводит к значительно худшим результатам: $R = 0,929$ для 13 растворителей ⁷. В то же время отсутствие ощутимой зависимости скорости процесса от основности среды ставит под сомнение наличие катализа пиридином. Более вероятно, что роль последнего сводится к подавлению индуцированного радикального распада. На отсутствие индуцированного процесса указывает и независимость скорости от плотности энергии когезии среды, характеризующей ее самоассоциацию и в результате наличие клеточного эффекта, столь важного в ходе радикальных реакций.

Для трет-бутилпербензоата /ТБПБ/ катализ основаниями по предложенной в ⁶ схеме невозможен вследствие отсутствия формильного атома водорода, а процесс распада должен иметь явно гомолитический характер. В ⁸ установлено, что разложение происходит с дифференцированными скоростями в алифатических растворителях и практически одинаково в ароматических, более благоприятствующих индуцированному распаду. Для выяснения влияния свойств среды на скорость типично гомолитического распада перэфиров нами были сопоставлены данные ⁸⁻¹¹ по скорости распада ТБПБ при 110°C и 119,4°C в 15 растворителях: /табл. I/. Подавление индуцированного распада осуществлялось добавкой дифенилового эфира.

Полученные данные с высокой степенью достоверности обобщаются посредством полипараметрового уравнения ЛСЭ, учитывающего сольватационные параметры уравнения Коппеля-Пальма ^I, а также, ввиду возможного влияния на процесс

Таблица I

Константы скорости распада трет-бутилпербензоата при 110°C и параметры растворителей*

№ п/п: Растворитель	Лит.: ист.	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	$\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$	δ^2	B	E_T	$K \cdot 10^4$ (110°)	$K \cdot 10^4$ (119,4°)	lg k ₁₁₀	lg k _{119,4}
1. хлорбензол	8	0,3064	0,377	385,9	38	157,0	0,384	1,115	-4,4157	-3,9527
2. н-бутанол	8	0,2421	0,457	553,9	231	210,2	7,440	18,400	-3,1284	-2,7352
3. дибутил.эфир	8	0,2421	0,289	250,4	285	139,8	1,800	3,793	-3,7447	-3,4210
4. уксусн. к-та	8	0,2270	0,387	427,1	139	214,4	1,140	9,058	-3,9431	-3,0430
5. бензол	8	0,2947	0,231	349,8	48	144,4	0,350	1,041	-4,4559	-3,3825
6. ксилол	8	0,2968	0,256	327,2	68	143,6	0,380**	1,092	-4,4202	-3,9618
7. п-хлортолуол	8	0,3037	0,386	388,6	41	161,6	0,342	1,010	-4,4660	-3,9957
8. дифенил.эфир	9	0,3340	0,321	358,8	123	147,8	0,228	0,900	-4,6421	-4,0458
9. бутилацетат	8	0,2393	0,364	302,3	158	155,8	1,056	2,676	-3,9763	-3,5725
10. кумол	11	0,2898	0,239	319,1	56	141,6	0,396	-	-4,4023	-
11. ундекан	11	0,2536	0,203	250,0	0	129,4	0,425	4,170	-4,3716	-3,3799
12. бромбензол	8	0,3232	0,373	422,4	40	157,0	-	1,325	-	-3,8778
13. этилбензол	8	0,2921	0,242	325,7	58	142,3	-	1,065	-	-3,9727
14. т-бутилбензол	8	0,2905	0,239	289,0	60	141,1	-	1,032	-	-3,9863
15. метилбензоат	8	0,3025	0,394	408,8	160	164,2	-	0,784	-	-4,1073

* параметры растворителей δ^2 и E_T в кДж/моль согласно I2 .

** исходную величину $K_{119,4} = 1,10 \cdot 10^{-4}$ пересчитано на температуру 110°C на основании $E_{акт.} = 33,8$ ккал/моль.

распада клеточного эффекта, плотностью энергии когезии по Гильдебрандту равна: $\delta^2 = \Delta H_{\text{var}} - RT / V_{\text{mol}}$ кДж/моль. Так как в работе ⁶ предполагается возможность воздействия параметра Косовера на скорость распада $z \equiv E_T$, в настоящей работе для сравнения использован в качестве характеристики электрофильности параметр E_T по Райхардту, пропорциональность которого параметру E доказано в ¹³. Были получены выражения:

а) для II0°C

$$\lg k \cdot 10^4 = -1,406 - 10,566 f(n) + 0,355 f(\varepsilon) + 0,0054 \delta^2 + 0,00218 B - 0,0135 E_T, \quad N=II, \quad R=0,996, \quad S=0,055.$$

$$r_1=0,765, \quad r_2=0,563, \quad r_3=0,494, \quad r_4=0,798, \quad r_5=0,646.$$

б) для II9,4°C

$$\lg k \cdot 10^4 = -1,174 - 10,931 f(n) - 0,555 f(\varepsilon) + 0,0032 \delta^2 + 0,00057 B - 0,00393 E_T, \quad N=I3 \text{ (без точки \#I3)}, \quad R=0,954, \quad S=0,167$$

$$r_1=0,843, \quad r_2=0,342, \quad r_3=0,354, \quad r_4=0,523, \quad r_5=0,653.$$

Таким образом, подтверждается вывод работ ^{1,2,6} о определяющем влиянии поляризуемости среды на скорость распада, однако, относительно низкое значение парного коэффициента корреляции по этому параметру $r = 0,764$ предполагает значимое воздействие на скорость процесса и других факторов. При рассмотрении уравнения для II9,4°C поочередная проверка их значимости позволяет исключить фактор полярности:

$\lg k = f(n, \delta^2, B, E_T)$, а $R = 0,996$. Относительно мало-значимо также влияние электрофильной сольватации:

$\lg k = f(n, E, \delta^2, B)$ $R = 0,961$. С приемлемой точностью процесс можно описать четырех- или даже трехпараметровыми уравнениями:

$$\lg k \cdot 10^4 = -1,484 - 10,375 f(n) + 0,00548 \delta^2 + 0,00227 B - 0,012 E_T, \quad R=0,996, \quad S=0,054.$$

$$\lg k \cdot 10^4 = -3,370 - 6,350 f(n) + 0,00197 \delta^2 + 0,00220 B$$

$$R=0,961, \quad S=0,146.$$

На рис. 2 и 3 показана связь между $\lg k_{\text{расч.}}$ по трех-параметровым уравнениям, которые учитывают n , B и δ^2 и

$\lg k_{\text{эксп.}}$ для температур 110°C и $119,4^{\circ}\text{C}$. Номерация точек соответствует таблице I.

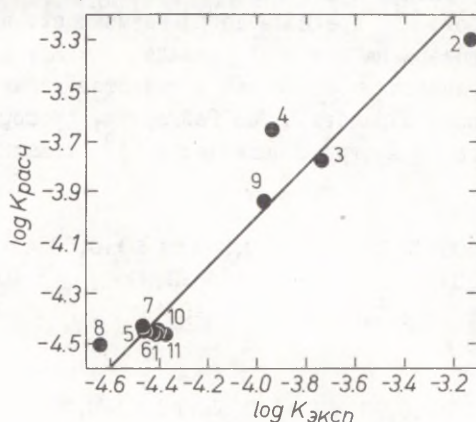


Рис. 2. Зависимость $\lg k_{\text{расч.}}$ от $\lg k_{\text{эксп.}}$ для распада трет-бутилпербензоата при 110°C .

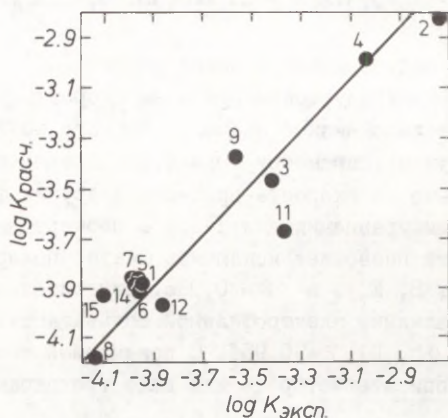


Рис. 3. Зависимость $\lg k_{\text{расч.}}$ от $\lg k_{\text{эксп.}}$ для распада трет-бутилпербензоата при $119,4^{\circ}\text{C}$.

Исключение других сольватационных факторов понижает величину более существенно: $f(n)$ до 0,87 δ^2 или B - до 0,92.

Для температуры $119,4^{\circ}\text{C}$ общие зависимости аналогичны: полярность среды не влияет на величину $\lg k$, при ее исклю-

чении R понижается с 0,954 до 0,953. Малозначима и электрофильная сольватация, исключение которой приводит к трехпараметровому уравнению с $R = 0,948$:

$$\lg k \cdot 10^4 = -1,057 - 11,216 f(n) + 0,00345 \delta^2 + 0,00044 B - 0,0048 E_T$$

$$R = 0,953, \quad S = 0,158$$

$$\lg k \cdot 10^4 = -1,795 - 9,655 f(n) + 0,00217 \delta^2 + 0,00041 B$$

$$R = 0,948, \quad S = 0,166.$$

Относительно малозначимо и влияние параметра основности:

$$\lg k \cdot 10^4 = -1,620 - 10,224 f(n) + 0,00224 \delta^2$$

$$R = 0,146$$

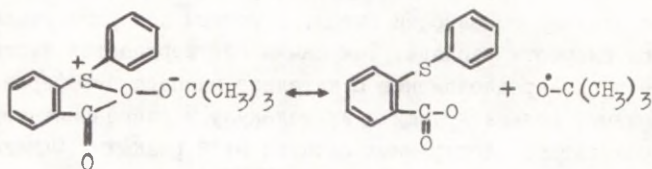
В то же время исключение из расчетов затраты энергии на образование полости в реакционной среде ($\cong \delta^2$) разрушает корреляцию: $R = 0,854$.

При сравнении данных расчета с таковыми для термоллиза ТБПФ в первую очередь следует обратить внимание на заметное влияние основности среды, с ростом которого увеличиваются скорости распада. Тем самым подтверждается высказанное в ⁶ предположение о катализе распада перэфиров основаниями, сольватирующими их молекулу и благоприятствующими в результате электронных сдвигов этой реакции. Однако, вследствие отсутствия в случае ТБПБ формильного водорода, более вероятной поэтому следует считать сольватацию ацильного фрагмента. Правда, среди растворителей, изученных в работах ⁸⁻¹¹ нет сильных оснований, подобных пиридину.

В отличие от ТБПФ, рост поляризуемости среды не ускоряет, а замедляет распад ТБПБ. Возможно, это связано с ароматическим характером самой ТБПБ, благодаря чему преобладает стабилизирующая сольватация исходной молекулы. Определенное, хотя и незначительное влияние фактора плотности энергии когезии на скорость распада позволяет предположить, что оксид дифенила является более слабым ингибитором, нежели пиридин, и в результате частично может происходить индуцированный распад ТБПБ. Незначимость параметров полярности среды и ее электрофильности указывают на менее полярный характер активированного состояния ТБПБ по сравнению с ТБПФ или, что более вероятно, комплекса ТБПФ-пиридин. С этим предположением согласуются также значительно

более высокие скорости распада комплекса ТБФ-пиридин по сравнению со скоростями распада ТБП. Так, напр. для реакции в бензоле константа скорости второго порядка распада ТБФ при 90°C равна $21,5 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с., а константа скорости первого порядка для ТБП при 110°C равна всего $0,35 \cdot 10^{-4}$ с.⁻¹.

В работе ^{I4} исследован ингибированный добавкой сти-рола распад трет-бутилового эфира о-тиофенилнадбензойной кислоты при 40°C. Авторами отмечено наличие линейности между lgk распада в спиртах, ацетоне, ДМСО, ацетонитриле и параметром Z Косовера. На основании отмеченного роста скорости с увеличением Z, а также данных по солевому эффекту и влиянию заместителей, авторы допускают, что первичной стадией гомолитического распада является образование полярного переходного состояния:



Однако, ряд экспериментальных величин на эту зависимость не попадает.

Обобщение данных из работы ^{I3} /табл.2/ приводит к уравнению, с достаточно достоверной степенью связи охватывающему все 11 исследованных растворителей; не учитывая результатов для смешанных растворителей вода-диоксан.

Таблица 2.

Константы скорости распада т-бутил-о-тиофенилпербензоата ^{I4}

№ п/п	растворитель	$k \cdot 10^4$, с. ⁻¹	E_T
1.	циклогексан	0,0686	31,2
2.	тетрагидрофуран	0,300	37,4
3.	хлорбензол	0,490	37,5
4.	нитробензол	0,880	42,0

№ п/п	растворитель	$k \cdot 10^4, \text{с.}^{-1}$	E_T
5.	ацетон	1,220	42,2
6.	трет-бутанол	3,240	43,9
7.	ацетонитрил	5,440	46,0
8.	ДМСО	6,020	45,0
9.	изо-пропанол	7,250	48,6
10.	этанол	16,500	51,9
11.	метанол	47,500	55,5

$$\begin{aligned}
 \lg k = & -8,421 + 0,174 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + 0,0903 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + 0,0006 B + \\
 & + 0,017 E_T + 0,00263 \delta^2, \quad N=11, \quad s=0,989, \\
 R = & 0,176, \quad r_1 = 0,506, \quad r_2 = 0,769, \quad r_3 = 0,560, \\
 r_4 = & 0,985, \quad r_5 = 0,930.
 \end{aligned}$$

Практически величина $\lg k$ определяется влиянием только одного фактора – электрофильной сольватацией. Относительно низкие значения парных коэффициентов корреляции по другим факторам не позволяют сделать каких-либо определенных выводов ввиду их незначимости. При исключении из расчета факторов неспецифической сольватации общий коэффициент корреляции остается неизменным: $\lg k = f(B, E_T, \delta^2)$ $R = 0,989$, а в то же время исключение из расчета параметра электрофильной сольватации понижает множественный коэффициент корреляции до 0,973. Нуклеофильная сольватация и плотность энергии когезии среды только крайне незначительно корректируют зависимость между $\lg k$ и E_T . Однако, необходимо отметить относительно высокую степень связи между $\lg k$ и δ^2 и возможное приемлемое описание эффектов среды путем сочетания параметров δ^2 и B : $\lg k = f(B, \delta^2)$ $R = 0,948$. Очевидно, такие особенности являются результатом своеобразного подбора растворителей, преимущественно сильно полярных.

Определяющая роль электрофильной сольватации, способствующей, согласно мнению авторов работы ¹³, возникновению положительного заряда на атоме серы, и независимость скорости процесса от полярности среды / $r = 0,769$ / указы-

вают на резко отличный механизм распада в обоих рассматриваемых случаях. Общим для них является только влияние нуклеофильной сольватации, способствующей поляризации связи O—O и эффекта самоассоциации среды. Столь резкое отличие в чувствительности к сольватационным эффектам не слишком различных по строению субстратов позволяет в подобной реакции термоллиза перэфира высказать мнение о целесообразности дальнейшего расширения таких исследований с одной стороны, и об эффективности применения для их изучения методов ЛСЭ — с другой.

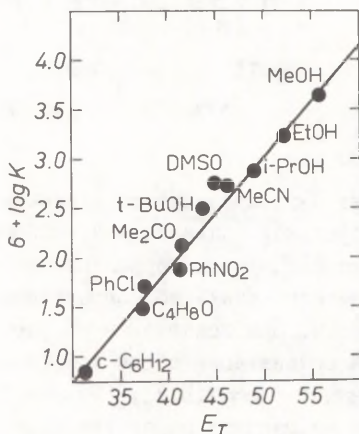


Рис. 4. Зависимость $\lg k$ от E_T .

Литература

1. Koppel I.A., Palm V.A. In "Advances in Linear Free Energy Relationships". Ed. N.B. Chapman and J. Shorter, Pergamon Press, London - New York, 1972, p. 203.
2. Н.С.Цветков, В.Я.Жуковский, Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг Реакц. способн. органич. соедин., 16, 273 /1979/.
3. Н.С.Цветков, В.Я.Жуковский, Я.Н.Пириг, Р.Г.Макитра

- Кинетика и катализ, 20, 1418 /1979/.
4. В.С.Дутка, Н.С.Цветков, Р.Ф.Марковская. Кинетика и катализ, 23, 1071 /1982/.
 5. Р.Г.Макитра, В.Я.Жуковский, Н.Я.Пириг. Кинетика и катализ, 23, 1262 /1982/.
 6. R.E.Pincock. J.Amer.Chem.Soc., 86, 1820 /1964/.
 7. Ch.Reichardt, K.Dimroth. In "Fortschritte der Chem.Forschung", Bd.II, N^o1, 556 /1968/.
 8. A.T.Blomquist, A.F.Ferris. J.Amer.Chem.Soc., 73, 3412 /1951/.
 9. A.T.Blomquist, T.A.Bernstein. J.Amer.Chem.Soc., 73, 5346 /1953/.
 10. Н.Нок, Ф.Депке. Chem.Ber., 84, 356 /1951/.
 11. В.Л.Антоновский, Л.Д.Безбородова, М.Е.Ясельман. Ж.физ. хим., 43, 2281 /1969/.
 12. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг, Р.В.Кивелюк. Депон. в ВИНТИ № 628-В 86, /1986/.
 13. T.M.Krygowski, E.Milczarek, P.K.Wrona. J.Chem.Soc., Perkin Trans. Part 2, 1980, 1563.
 14. D.L.Tuleen, W.G.Bentrade, J.P.Martin. J.Amer.Chem.Soc., 85, 1938 /1963/.

УДК 541.12.038.2:541.459

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКУ ГОМОЛИТИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ

П. НЕКОТОРЫЕ ЗАТРУДНЕНИЯ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ПРИНЦИПА
ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ
УРАВНЕНИЯ ГАММЕТА

Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг, Е.М.Гаврылив

Институт геологии и геохимии горючих ископае-
мых АН УССР, Львов

Львовский политехнический институт

Поступило 29 декабря 1986 г.

Рассмотрены основные причины, вызывающие осложнения при применении принципа линейности свободных энергий к анализу влияния среды и заместителей на скорость гомолитических реакций.

Уравнения линейности свободных энергий (ЛСЭ) Гаммета-Тафта и Коппеля-Пальма получили исключительно широкое распространение для обобщения влияния заместителей или, соответственно, среды на скорость гетеролитических реакций. Однако, применение их к гомолитическим реакциям встречается значительно реже, что связано с наличием ряда как экспериментальных, так и концептуальных затруднений. Следует отметить, что известно всего лишь несколько примеров успешного количественного обобщения экспериментальных данных по воздействию растворителей на скорость гомолитических реакций (сообщение I этой серии). Поэтому авторы считают, что целесообразным будет остановиться на некоторых наиболее важных причинах упомянутых затруднений и, в первую очередь, при изучении влияния среды.

I. Сложность и многостадийность реакций с участием радикалов. Как правило, цепные радикальные реакции проходят через несколько стадий, поэтому определяемая константа скорости является результирующей и зависит от соотношения ско-

ростей отдельных этапов. Вследствие экспериментальных трудностей практически нет данных, позволяющих количественно сопоставить воздействие растворителей или заместителей на скорости отдельных элементарных стадий радикальных реакций. Однако, в некоторых случаях, когда механизм реакции позволяет достоверно установить лимитирующие стадии, возможна численная аппроксимация наиболее вероятного выражения для скорости и обработка данных по полученным константам скорости, которые приблизительно равны константам скорости лимитирующей стадии, как это, например, предложено в случае окисления масляного альдегида в различных растворителях ¹.

2. В реакциях с образованием радикалов возможны два (или более) параллельных пути превращения. Так, в случае термоллиза пероксида бензоила ² или надкислот ³ наряду с чисто мономолекулярным распадом параллельно осуществляется разложение, индуцированное образовавшимися радикалами, характеризующееся совершенно иными кинетическими и энергетическими параметрами. Суммарная скорость распада может быть представлена уравнением:

$$-\frac{[ROOR']}{dt} = k_I[ROOR'] + k_{ind}[ROOR']n^2$$

Так как эффективная константа скорости процесса, определяемая в случае разложения пероксидов по падению содержания групп $-O-O-$, является результирующей, а эффекты сольватации или влияния заместителя действуют по различным закономерностям, то, как правило, обработка величин $K_{эфф.}$ посредством уравнений ЛСЭ не приводит к успеху. При проведении реакции в присутствии ингибиторов, или в среде растворителей, подавляющих радикальные превращения, возможно определение констант скорости неиницированного процесса, а по разности скоростей суммарного и ингибированного термоллиза — констант скорости инициированного распада. Каждый из этих процессов, как будет показано ниже, может быть охарактеризован посредством уравнений ЛСЭ. Укажем, что углеводороды в качестве растворителей, в общем, благоприятствуют инициированным радикальным процессам.

3. Роль растворителя не сводится только к подавлению

или развитию радикальных стадий реакции. В ряде случаев характер растворителя может влиять на химизм процесса. Так при ингибированном разложении полимерного пероксида азелаиновой кислоты ⁴ скорости его распада в эфирах (дибутиловом, тетрагидрофуране, диоксане) не укладываются на общую зависимость для 15 других растворителей, что позволяет предположить для них другой механизм превращения, может быть — частичное бимолекулярное взаимодействие пероксида с растворителями. А в пиридине реакция разложения имеет автокаталитический характер. Отклонения от общих закономерностей воздействия среды для простых эфиров ⁵ отмечены также в реакции катализированного пиридином термического распада трет-бутилперформата.

4. Константы скорости превращения с участием радикалов зависят от концентрации исходного субстрата. В результате вклада реакций различных порядков, наблюдаемый порядок отличается от первого и может изменяться с концентрацией. Например, при разложении перкислот ⁶ или пероксида бензоила ^{7,8}. Такое же явление встречается и в ион-радикальных превращениях. Эта особенность, а также крайняя чувствительность гомолитических превращений даже к следам примесей, особенно к ионам тяжелых металлов переменной валентности, заставляют с предельной осторожностью относиться к подбору и сопоставлению данных различных авторов, что в случае гетеролитических реакций, как правило, не составляет проблемы.

5. В ряде гомолитических превращений определенную роль могут играть диффузионные процессы — особенно в случае окисления молекулярным кислородом. Также значительную роль оказывают эффекты клетки, связанные со способностью среды к самоассоциации вокруг реагирующих частиц, что соответственно увеличивает "активность" радикалов. Это явление нашло практическое применение в химии полимеров ⁹.

В результате в уравнениях, связывающих скорость процесса со свойствами среды, могут появляться новые параметры, например, плотность энергии когезии $\delta^2 = (\Delta H_{\text{vap}} - RT) / V$, пропорциональная самоассоциации среды и тем самым ответст-

венная за "эффект клетки". Так в работе ¹⁰ скорость распада п-нитрофенилазотрифенилметана в алканах коррелирует с их вязкостью. Наличие линейной связи между логарифмом константы скорости термоллиза пероксида дикумила в н-углеводородах и их вязкости установлено также в ¹¹. Правда, т.к. это сопоставление проводилось в ряду гомологических углеводородов, а данные в других растворителях не укладываются на полученную зависимость, нельзя исключить возможность влияния какой-либо другой характеристики, также регулярно изменяющейся с молекулярным весом. Например, известно, что для гомологических рядов растворителей плотность энергии когезии δ^2 пропорциональна их энергии активации вязкого течения ¹².

6. При обобщении данных ⁶ заместитель-скорость превращения для гомолитических реакций, в ряде работ встречаются отклонения от уравнения Гаммета, которые не находят объяснения, и вынуждают предполагать, что при резком изменении электронной плотности на реакционном центре, вызванном воздействием некоторых заместителей, особенно NO_2 , видимо изменяется механизм реакции. Представляется возможным привести следующие примеры. В работе ¹³ показано, что неиндуцированное разложение трет-бутилпербензоатов в дифениловом эфире до 120°C для пяти заместителей (OMe , Me , H , Cl , NO_2) превосходно описывается уравнением Гаммета с $\rho = 0,990 - 0,996$ при различных температурах. С оттягиванием электронов на фенильное кольцо скорость распада уменьшается вследствие уменьшения электронной плотности на атоме кислорода, связанном с карбонильной группой, и увеличения полярности (ионности) связи $-\text{O}-\text{O}-$ и соответственно увеличения ее устойчивости. Этот результат подтвержден в работе ²⁰ при 110°C в ундекане. В то же время термолиз перэфиров в хлорбензоле и толуоле ¹⁴ подчиняется уравнению Гаммета, хотя от общей зависимости данные для $p\text{-NO}_2$ в хлорбензоле и $p\text{-OMe}$ в толуоле отклоняются: рис. I.

Еще более значительное отклонение для нитрогрупп отмечено в случае неиндуцированного распада замещенных пероксидов бензоила в ацетофеноне (рис. 2) ¹⁵.

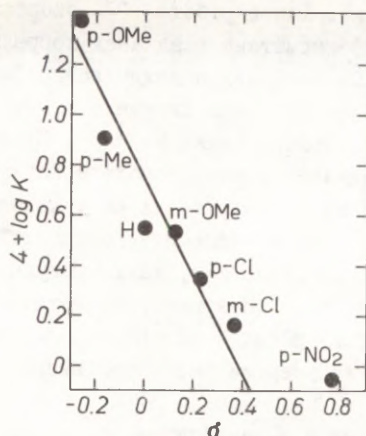


Рис. 1. Термолиз трет-бутилфенилперацетатов в хлорбензоле при 90°C по I4. Зависимость $\lg k$ (мин^{-1}) от σ . Данные для p-OMe экстраполированные.

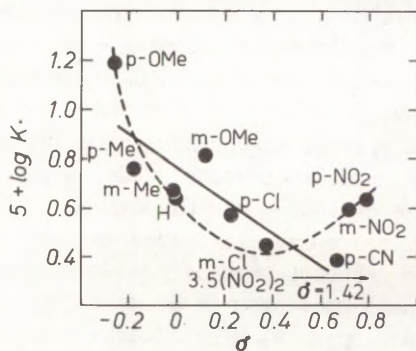


Рис. 2. Термический распад замещенных пероксидов бензоила в ацетофеноле при 80°C по I5. Зависимость $\lg k$ (мин^{-1}) от σ .

Коэффициент корреляции для всех заместителей равен, согласно сводке I6, всего 0,687 или, после уточнения данных по σ , $r = 0,769$. Даже после исключения из расчетов наиболее отклоняющихся данных для нитрозамещенных пероксидов (o-NO₂, p-NO₂, 3,5-динитро) $r = 0,835$. Тем не менее в этой реакции неожиданно хорошо выполняется изокINETическая зависимость:

$$\Delta H^* = (26,66 \pm 0,30) + (0,617 \pm 0,064) \Delta S^*$$

$N = 11$, $r = 0,955$, $s = 0,25$

Авторы не находят убедительного объяснения для такой V-образной зависимости $\lg k$ от σ , т.е. для повышающего скорость эффекта сильно электроотрицательных нитрогрупп.

В то же время, скорости распада тех же замещенных бензоилпероксидов в стироле, определяемые при 70°C дилатометрически по скорости полимеризации стирола, коррелируют с σ значительно лучше, хотя тоже наблюдаются некоторые отклонения (рис.3) ^{I7} .

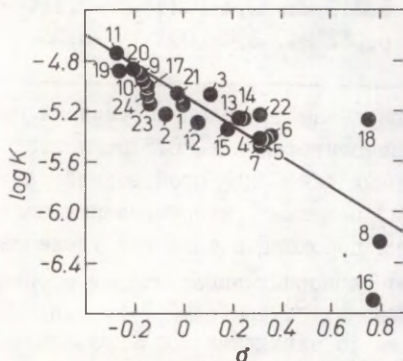


Рис. 3. Термический распад замещенных пероксидов бензоила по ^{I7} . Зависимость $\lg k$ от σ . Номерация точек соответствует таблице.

Для 21 точки (табл.) $r = 0,819$, но после исключения данных для наиболее отклоняющейся пара-цианпроизводной получено уравнение с низкой, но приемлемой степенью связи:

$$\lg k = (-5,098 \pm 0,044) - (1,410 \pm 0,136) \sigma$$

$N = 20$, $R = 0,925$, $S = 0,179$

Таблица

Термический распад замещенных пероксидов бензоила в стироле при 70°C по ^{I7} .

№ : Заместитель:	$\lg k$:	σ^+ :	№ : Заместитель:	$\lg k$:	σ^+
I : 2	3	4	I : 2	3	4
1. H	-5,155	0,000	13. п-Cl	-5,268	0,227
2. м-Me	-5,222	-0,069	14. п-Br	-5,284	0,232
3. м-OMe	-5,046	0,115	15. п-J	-5,268	0,180

I :	2	:	3	:	4	:	I :	2	:	3	:	4
4. м- F	-5,444		0,337		I6. п- NO_2		-6,699		0,778			
5. м- Cl	-5,444		0,337		I7. п- Et		-5,004		-0,151			
6. м- Br	-5,420		0,391		I8. п- CN		-5,268		0,660			
7. м- J	-5,444		0,352		I9. п- iPr		-4,975		-0,280			
8. м- NO_2	-6,155		0,710		20. п- t-Bu		-4,896		-0,197			
9. п- Me	-4,963		-0,170		21. п- C_6H_5		-5,071		-0,010			
10. п- OMe	-4,733		-0,268		22. п- OCOCH_3		-5,222		0,310			
11. п- OEt	-4,731		-0,240		23. 3,5- $(\text{CH}_3)_2$		-5,114		-0,140			
12. п- F	-5,276		0,062		24. 3,4- $(\text{OCH}_3)_2$		-5,052		-0,153			

Для σ^+ -констант пара-заместителей корреляция значительно хуже: для I4 заместителей $r = 0,816$, и после включения из расчетов данных для п-CN производной $r = 0,904$.

Скорость распада (и, возможно, инициирования полимеризации стирола) замещенных пероксидов бензоила увеличивается в случае наличия электронодонорных заместителей и уменьшается в случае электроноакцепторных¹⁸. Тем самым, переходное состояние, в соответствии со взглядами Уоллинга, зависит от электронных эффектов. Следует подчеркнуть установленный авторами работы¹⁹ факт значительного увеличения скорости разложения для орто-замещенных пероксидов, особенно в случае заместителей большого объема, в результате объединения воздействия стерического и поляризационного эффектов. Это наблюдение согласуется с аналогичным результатом по влиянию стерически-затрудненных заместителей при распаде трет-бутиловых эфиров алифатических перкислот²⁰. В то время как для скоростей термоллиза при 110°C II неразветвленных перэфиров отмечена превосходная корреляция с константами Тафта ($\rho = 1,237$, $r = 0,995$), разветвленные перкислоты, а также содержащие объемные заместители в α - и β -положениях (Cl , фенил) не укладываются на прямолинейную зависимость от σ и скорость их распада значительно, в среднем на порядок, выше. Следует указать на неприменимость в данном случае шкалы стерических констант E_s .

Перечисленные примеры иллюстрируют затруднения, возни-

кающие при применении уравнений ЛСЭ даже для относительно простых случаев учета электронных эффектов, а значительные осложнения, основные причины возникновения которых изложены выше, можно ожидать при рассмотрении эффектов среды. Тем не менее, в ряде случаев такой количественный учет возможен, что позволяет не только прогнозировать скорости процесса в других растворителях, но и более углубленно представлять механизм гомолитических реакций.

Литература

1. J. Včelak, V. Chavalovsky, Chem. prum., 30, 76 (1980).
2. K. Nozaki, P.D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 68, 1686 (1946).
3. D. Lefort, J. Sorba, D. Roillard, Bull. Soc. Chim. France, 2219 (1961).
4. Н.С. Цветков, В.Я. Жуковский, Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг. Реакц. способн. орган. соедин., 15, 68 (1978).
5. R.E. Pincock, J. Am. Chem. Soc., 86, 1820 (1978).
6. А.К. Метелев, М.К. Щенникова. Труды по химии и технологии (Горький), вып. I, 70 (1968).
7. Э.Р. Саруханян. Уч. записки Ереван. ун-та, естеств. науки, вып. 3, 88 (1984).
8. S. Molnar, Period. polytechn. Chem. Eng., 17, 257 (1973).
9. Ф. Бильмейер. Введение в химию и технологию полимеров. Изд. ИЛ. М., 220 (1958).
10. W.A. Pryor, K. Smith, J. Am. Chem. Soc., 92, 5401 (1970).
11. T. Yamamoto, H. Onishi, M. Hirota, Y. Nakashio, J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 7, 1459 (1985).
12. M.P. Raetsch, B. Friedel, Z. phys. Chem. (DDR), 256, 829 (1975).
13. A.T. Blomquist, J.A. Bernstein, J. Am. Chem. Soc., 73, 5546 (1951).
14. P.D. Bartlett, Ch. Ruchard, J. Am. Chem. Soc., 82, 1756 (1960).
15. A.T. Blomquist, A.J. Buselli, J. Am. Chem. Soc., 73, 3883 (1951).
16. H.H. Jaffe, Chem. Revs., 29, 191 (1953).

17. W. Cooper, J. Chem. Soc., 3106 (1951).
18. F.R. Mayo, C. Walling, Chem. Revs., 45, 269 (1950).
19. И.С. Волошановский, С.С. Иванчев. Докл. АН СССР, 3, 252 (1974).
20. В.Л. Антоновский, Л.Д. Безбородова, М.Э. Ясельман. Ж. физ. химии. 43, 2281 (1969).

УДК 541.12.038.2 + 547.71

СОПОСТАВЛЕНИЕ СОЛЬВАТАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В РЕАКЦИЯХ
ЭПОКСИДИРОВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Р.Г.Макитра, О.И.Макогон, Я.Н.Пириг

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых
АН УССР, г.Львов

Львовский политехнический институт

Поступило 10 февраля 1987 г.

С ростом основности среды активность надуксусной кислоты в реакциях как эпексидирования олефинов, так и окисления алкинов, сульфидов, нитрозосоединений уменьшается, однако строгой пропорциональности между скоростями этих реакций нет вследствие различной чувствительности субстратов к сольватационным эффектам. Адекватное описание влияния свойств среды можно получить только посредством многопараметрового уравнения Коппеля-Пальма.

В работе^I на основании исследования эффектов растворителей высказано мнение, что механизм реакции эпексидирования и окисления надкислотами сульфидов, тиосоединений, нитрозосоединений и алкинов одинаков: активной формой является, в соответствии со взглядами Линча и Паузакера², циклическая форма надкислоты с внутримолекулярной водородной связью, образующая в реакции хелатный комплекс по неподеленной электронной паре субстрата. Согласно этому механизму, скорости реакций замедляются в основных растворителях из-за превращения надкислоты в малоактивную форму с межмолекулярной водородной связью.

Однако строгой пропорциональности между скоростями соответствующих реакций нет. При сопоставлении в^I скорос-

тей окисления надбензойной кислотой п-динитродибензилсульфида и м-хлорнадбензойной кислотой нитрозобензола от линейной зависимости отклоняются данные по окислению в бензоле и этаноле. Определенные отклонения наблюдаются также при сопоставлении между собой скоростей окисления нитрозобензола и эпексидирования циклогексена надуксусной кислотой по данным³, или реакций эпексидирования надкислотами различных субстратов⁴.

Причину такого поведения следует искать, очевидно, в различной чувствительности субстратов к сольватационным эффектам среды, полный учет которых возможен только посредством применения многопараметрового уравнения линейности свободных энергий (ЛСЭ), предложенного И.А.Коппелем и В.А.Пальмом⁵. Хотя фактором, определяющим скорость реакции субстратов с надкислотами является основность среды, однако некоторый вклад в эту величину вносят и другие сольватационные эффекты. Так, нами было показано^{4,6}, что в реакциях эпексидирования коэффициент корреляции между скоростью процесса и, замедляющей ее, основностью среды находится в пределах 0.86 ± 0.05 ; множественный коэффициент корреляции заметно повышается при учете других сольватационных эффектов, в первую очередь — электрофильной сольватации. При окислении же сульфидов более значим добавочный учет неспецифической сольватации⁷.

С целью выяснения относительной роли различных сольватационных эффектов при взаимодействии надкислот с другими субстратами нами были подвергнуты обработке посредством уравнения Коппеля-Пальма (с добавочным учетом плотности энергии когезии) данные работ по окислению м-хлорнадбензойной кислотой нитрозобензола⁸ и 4-октина⁹ (Табл. I)

Для нитрозобензола были получены следующие уравнения:

$$\lg k_1 \cdot 10^4 = 0.665 + 9.507 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - 0.251 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - 0.045 \delta^2 -$$

$$0.00357 \cdot V + 0.024 \cdot E$$

$$m=II; R=0.986; s=0.123; r_1=0.746; r_2=0.321; r_3=0.262;$$

$$r_4=0.925; r_5=0.444$$

Таблица I

Скорость окисления м-хлорнадбензойной кислотой
нитрозобензола k_1 и 4-октина k_2 в различных
средах по данным^{8,9}

№ пп	Растворитель	$\lg k_1 \cdot 10^4$ экспер.	$\lg k_1 \cdot 10^4$ расчет.	Δ экспер.- расчет.	$\lg k_2 \cdot 10^4$ экспер.
1.	CHCl_3	2.556	2.425	0.131	1.3263
2.	CCl_4	2.117	2.284	-0.167	0.7300
3.	Бензол	2.299	2.282	0.017	0.8407
4.	Нитробензол	2.539	2.550	-0.011	-
5.	Сульфолан	2.0414	2.027	0.015	-
6.	ДМФА	1.029	1.207	-0.178	-
7.	Диоксан	1.441	1.356	0.085	-0.4089
8.	Трет-бутанол	1.301	1.233	0.068	-
9.	Изопропанол	1.425	1.372	0.053	-0.4815
10.	Этанол	1.537	1.485	0.052	-
11.	Метанол	1.660	1.722	-0.062	-0.4089
12.	CH_2Cl_2	-			1.0867

Следовательно, как и в случае взаимодействия с другими субстратами, основность среды, хотя и является фактором определяющим и снижающим скорость процесса, однако величина коэффициента корреляции между $\lg k_1$ и B довольно низкая — всего 0.925, а добавочный учет других сольватационных факторов позволяет достичь превосходной корреляции. Проверка значимости коэффициентов при отдельных факторах указывает на незначимость полярности среды и довольно низкую чувствительность реакции к электрофильности среды — последовательное исключение соответствующих параметров в уравнении регрессии снижает R до 0.985 и 0.982 соответственно. В то же время исключение из расчетов параметра поляризуемости понижает величину R до 0.955, плотности энергии когезии — до 0.965. Адекватное описание процесса можно осуществить

трехпараметровым уравнением:

$$\lg k_1 \cdot 10^4 = 0.029 + 6.83(n^2 - 1)/(n^2 + 2) + 0.0051 \delta^2 - 0.0388B;$$

$$R = 0.982; \quad s = 0.119$$

$$F_{\text{рас.}} = 19.4 > 8.89 = F_{T/0.05; 7; 3/}$$

Тем самым, влияние среды на реакцию окисления нитрозо-бензола напоминает таковое для окисления сульфидов. Для окисления динитродибензилсульфида нами в работе⁷ было получено выражение:

$$2 + \lg k = -0.164 + 8.580 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - 1.496 \delta^2 - 0.00426 \cdot B;$$

$$m=12; R=0.984; s=0.132; r_{OB}/ = 0.953$$

Некоторые отклонения от линейности, отмеченные авторами работы¹ между скоростями этих процессов, обусловлены меньшим влиянием неспецифической сольватации во второй реакции, хотя в обоих случаях роль фактора поляризуемости одинакова и противоположна замедляющему влиянию основности. Влияние плотности энергии когезии (затраты энергии на образование полости для размещения реакционного комплекса) менее значимо, особенно в первом случае.

Для окисления октина вследствие малого числа изученных растворителей - семи - расчет по пятипараметровому уравнению статистически маловероятен, однако после прикидочной оценки значимости отдельных факторов установлена незначимость плотности энергии когезии и электрофильной сольватации. Процесс хорошо описывается трехпараметровым уравнением:

$$\lg k_2 \cdot 10^4 = -2.523 + \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + 2.050 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - 0.0050 B;$$

$$m=7; R=0.998; s=0.172; r_1=0.793; r_2=0.247; r_3=0.463$$

$$F_{\text{рас.}} = 20.8 > 9.28 = F_{T/0.05; 3; 3/}$$

Как и в предыдущем случае, фактором, определяющим скорость процесса, является основность среды, а способность растворителей к неспецифической сольватации благо-

приятствует протеканию процесса вследствие сольватации активного комплекса. Однако здесь оба фактора, f/n^2 и f/ε равнозначимы – исключение любого из них снижает величину R до 0.968. Интересно отметить, что реакции окисления, в отличие от эпоксидирования, практически нечувствительны к возможной электрофильной сольватации реакционного комплекса.

Приведенный здесь анализ еще раз подтверждает мнение, что влияние среды на даже похожие реакции может заметно различаться вследствие различий в сольватационных процессах и что полное описание этих влияний возможно только при условии учета всех сольватационных эффектов посредством многопараметровых уравнений ЛСЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. К.М. Ibne-Rasa, J.O. Edwards, Intern. J. Chem. Kinetics, 7, 575 (1975).
2. В.М. Lynch, К.Н. Pausacker, J. Chem. Soc., 1525 (1955).
3. Р. Renolen, J. Ugelstad, J. chim. phys., 8, 634 (1960);
R. Curci, R.A. Di Prete, J.O. Edwards, J. Org. Chem., 35, 740 (1970).
4. Я.М. Васютин, Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг, В.И. Тимохин, Г.Г. Шемрай, ЖОрХ, 21, 471 (1985).
5. I.A. Koppel, V.A. Palm, In: Advances in Linear Free Energy Relationships, Plenum Press, London - New York, 1972, p. 202.
6. Я.М. Васютин, Г.Г. Мидяна, Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг, В.И. Тимохин, Докл. АН УССР, 39, (1985).
7. Я.М. Васютин, Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг, Укр. хим. ж., 51, 381 (1985).
8. К.М. Ibne-Rasa, J.O. Edwards, M.T. Kost, A.R. Gallopo, Chem. Ind., 964 (1973).
9. К.М. Ibne-Rasa, J.O. Edwards, R.H. Pater, J. Ciabattoni, J. Am. Chem. Soc., 95, 7894 (1973).

УДК 541.12.038.2+541.123.28

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ

1. ОБОБЩЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РАСТВОРИМОСТЬ В НИХ ГАЗОВ ПОСРЕДСТВОМ МНОГОПАРАМЕТРОВЫХ УРАВНЕНИЙ ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ

Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг

Отделение физической химии и технологии горючих
ископаемых Института физической химии АН УССР,
Львов, 290047

Львовский политехнический институт

Поступило 22 апреля 1987 г.

Теоретические расчеты не дают на настоящее время возможности определять с надлежащей точностью растворимость газов в различных растворителях. Удовлетворительную связь между каким-либо одним физико-химическим свойством среды и растворимостью газов можно получить только для рядов близких по строению растворителей и в случае газов, не способных к специфическому взаимодействию с ними. Согласно теории Пьеротти процесс растворения газов в жидкостях определяется затратой энергии на образование полости в жидкой среде и энергетическим эффектом взаимодействия газа с растворителем. На настоящее время теоретический расчет этих составляющих не дает удовлетворительных результатов, однако возможно адекватное обобщение существующих экспериментальных данных по растворимости газов в различных растворителях посредством многопараметрового уравнения линейности свободных энергий (ЛСЭ), учитывающего плотность энергии когезии жидкости и сольватационные эффекты по Коппелю-Пальму.

Подчинение реальных газов закономерностям растворимости идеальных газов является скорее исключением, нежели правилом, и сколько-нибудь удовлетворительное согласование экспериментальных и расчетных данных соблюдается только для невзаимодействующих веществ в области низких концентраций. Особенно сложное влияние на растворимость оказывает природа растворителя. А.И.Бродский в 1948 г. писал: "Растворимость газов в большинстве случаев сильно зависит от природы растворителя... Вопрос о влиянии природы растворителя на растворимость сложен и до сих пор количественно не разрешен... Связано это с отсутствием достаточно ясных и общих представлений о межмолекулярных силах, действующих в растворах и определяющих растворимость, и с отсутствием общей теории жидкостей"¹.

Сейчас наибольшее развитие получили теория регулярных растворов Гильдебранда² и теория образования полости Пьеротти³. Согласно первой из этих теорий, процесс растворения газов формально рассматривается как состоящий из следующих стадий: а) изотермического сжатия рассматриваемого газа до гипотетического псевдожидкого состояния; б) растворения этой гипотетической псевдожидкости в растворителе; в) изотермического расширения раствора². Для расчета растворимостей газов применяется формула:

$$-\lg X_2 = -\lg X_2^T + \frac{0.4343 \cdot V_2}{R \cdot T} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

где X_2 - растворимость газа в мольных долях, X_2^T - теоретическая растворимость в соответствии с законом Рауля,

V_2 - парциальный мольный объем газа в жидкости и δ - параметры растворимости растворителя и газа. Для растворов, в которых объемы компонентов значительно различаются, необходимо, в соответствии с моделью Флори-Гатгинса, учитывать поправку на объем среды V_I :

$$-\lg X_2 = -\lg X_2^T + \lg \frac{V}{V_I} + 0.4343 \left(1 - \frac{V_2}{V_I}\right) + \frac{0.4343 V}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Согласно теории образования полости, растворимость газа определяется суммой затраты энергии на образование полости для размещения молекулы газа и энергетического эффекта взаимодействия газа с растворителем. Наиболее полное развитие получил этот подход в работах Пьеротти³. Автор исходил из модели внедрения твердой сферы в жидкую среду; предложенные уравнения для определения констант Генри и энтальпий растворения, являющиеся дальнейшим развитием уравнения Рейса, обобщают двухступенчатый процесс, включающий образование в среде полости надлежащего размера и введения в образованную полость (cavity) молекулы газа, взаимодействующей со средой.

Однако, до настоящего времени все эти уравнения дают удовлетворительные результаты только для относительно малополярных и химически не взаимодействующих систем, а численные расхождения между значениями, получаемыми по расчету на основании существующих теорий растворов, и экспериментальными величинами, могут достигать значительных величин. Кроме того, в них, как правило, требуется введение различных корректирующих эмпирических параметров⁴, тем больше, чем заметнее взаимодействуют между собой компоненты и чем сильнее поведение системы отклоняется от модели простого физического взаимодействия.

Очевидно, многочисленные расхождения расчетных и экспериментальных величин обусловлены сольватационными, ассоциативными эффектами – такое объяснение отклонений свойств бинарных жидких систем от идеальности дано еще в начале нашего века в работах Завидского⁵, Долежалака⁶ и др. Такая же причина для расхождений в растворимости газов приведена де-Линем^{7,8} в его работе по проверке уравнения Пьеротти.

Химическое взаимодействие является причиной "ненормально" высокой растворимости ряда газов в химически активных растворителях. Марвел и сотр.^{9,10} установили образование водородной связи между C-H – группировкой галогенуглеводородов и кислород-, азот- или серусодержащими донорами (эферы, кетоны, трилкиламины и др.), а также резкое сниже-

ние растворимости галоформов в спиртах и других ассоциированных растворителях. Становится ясным, что при рассмотрении неводных неидеальных растворов необходим учет как физического, так и химического (донорно-акцепторного) взаимодействия.

В последнее время Абрагам в серии работ проверил применимость различных вариантов теории Пьеротти^{11,12}, в частности для больших сферических неполярных молекул типа тетраметилолова, тетрафенилметана и др. Авторами проведено сопоставление термодинамических характеристик растворения рассчитанных по теории масштабных частиц Пьеротти SPT^{13} и по теории Синаноглу-Рейсса-Мура-Рамоса $SRMR^{14}$ с соответствующими величинами, определенными калориметрически и хроматографически. В общем случае термодинамические параметры растворения являются суммой эффекта образования полости (cavity therm), эффекта взаимодействия растворяемого вещества со средой (interaction therm) и компенсационного члена для учета разницы в стандартных состояниях газовой фазы и раствора:

$$\Delta G_{sol}^0 = G_{cav} + G_{int} + RT \ln \frac{V_{gas}}{V_{sol}}$$

Однако ни один из вариантов расчета не дает во всех случаях удовлетворительных результатов. Со своей стороны добавим, что расчеты авторов не применимы вообще к системам с наличием специфического взаимодействия между газом и средой. Поэтому для технически важных газов предлагаются эмпирические формулы для обобщения экспериментальных данных по растворимости газов в различных растворителях. Однако все они характеризуются полной эмпиричностью, низкой предсказательной способностью и имеют ряд отклонений или исключений.

Нами в основу было взято соображение, что любой физико-химический процесс сопровождается соответствующим изменением изобарного термодинамического потенциала (свободной энергии Гиббса), и что это изменение может быть в соответствии с принципом линейности свободных энергий охарактеризовано суммой вкладов отдельных изменений ΔG , соответствующих различным видам взаимодействия между растворяющейся частицей и средой:

$$\Delta G_{sol} = \sum \Delta G_i$$

Согласно дырочной теории строения жидкостей акад. Я.И.Френкеля жидкость – это более или менее структурированная среда, на внедрение в которую посторонней молекулы необходима затрата энергии для образования полости соответствующего размера. Такого же мнения придерживается и Пьеротти – согласно теории масштабных частиц одним из факторов ("термов"), определяющих ΔG_{sol} является затрата энергии на образование полости (cavity) ΔG_{cav} . Величина этой энергии будет зависеть как от размеров внедряемой молекулы, так и от свойств самой жидкости – чем более она структурированная, самоассассиированная, тем большей будет затрата энергии на образование полости.

Однако несомненно, что если сам процесс внедрения молекулы газа требует затраты энергии на образование полости, то взаимодействие этой же молекулы со средой будет сопровождаться освобождением энергии, тем более заметным, чем сильнее это взаимодействие. Понятно, что наряду с довольно слабым универсальным (физическим, неспецифическим) взаимодействием возможно и куда более сильное кислотноосновное (специфическое, химическое взаимодействие). Наличие этих двух видов взаимодействия учтено в работах Прауэница, как для растворов газов, так и жидкостей¹⁵⁻¹⁸, что составляет преимущество теории NRTL по сравнению с теорией Пьеротти. Таким образом, изменение термодинамического потенциала системы при растворении газа равно суммарному энергетическому эффекту образования полости, специфического взаимодействия, а также изменения агрегатного состояния самого газа. Поскольку дело касается энергии образования полости, весьма вероятно, что она будет пропорциональна плотности энергии когезии растворителя по Гильдебрандту $\delta^2 =$
 $= (\Delta H_{исп} - RT)/V_{мол} = (\Delta H_{исп} - RT) \cdot d/M$ или в первом приближении – его энтальпии испарения. Кроме общетеоретических соображений, в т.ч. принятых в основу теории NRTL, в пользу такого допущения указывает и ряд экспериментальных наблюдений. Так, Гильдебрандтом установлено, что логар-

ризм растворимости простых газов, выраженный в мольных долях, уменьшается приблизительно пропорционально росту параметра растворимости растворителей δ^4 (стр. 409).

Более сложный вопрос о выборе характеристик растворителей, определяющих их способность к неспецифическому и специфическому взаимодействию. В общем случае нельзя пренебрегать ни одним видом взаимодействия реагентов со средой. Это привело к развитию концепции многопараметровых уравнений (Коппель-Пальм, Майер, Крыговски-Фоссет, Камлет-Тафт). Нами была выбрана модель Коппеля-Пальма - четырехпараметровое уравнение, учитывающее отдельно неспецифическую сольватацию посредством введения двух членов, характеризующих поляризуемостью и полярностью среды, а также способность растворителя к кислотно-основному взаимодействию - посредством учета его основности и электрофильности. Положительной стороной этой модели является раздельное рассмотрение всех известных на настоящее время существенных сольватационных факторов и возможность определения роли каждого из них. Правда, увеличение числа параметров увеличивает объем расчетов и затрудняет на первоначальной стадии интерпретацию характера происходящего процесса, однако последовательное исключение отдельных параметров с каждоразовым определением множественного коэффициента корреляции или определение значимости отдельных членов регрессии с использованием критерия Стьюдента (t -анализа) позволяет исключить малозначимые коэффициенты при параметрах уравнения и уменьшить число учитываемых в процессе факторов.

Таким образом, для рассмотрения связи между растворимостью газов и свойствами растворителей нами предложено уравнение

$$G = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + a_3 \cdot B + a_4 \cdot E + a_5 \cdot \delta^2$$

применимость которого будет рассмотрена ниже на ряде примеров. Отметим, что так как в основе предлагаемой модели лежит принцип линейности свободных энергий ΔG , то в качестве коррелируемых величин могут равноправно применяться или сами ΔG или логарифмы активности растворенного газа,

его констант Генри или растворимостей, выраженных в мольных долях, т.к.

$$\Delta G_1 = -RT \ln K_{H1} = -RT \ln N_1/p = -RT \ln \gamma_1$$

Интересно еще указать, что свободный член " a_0 " уравнения является не только формальным математическим символом, но должен соответствовать растворимости газа в идеализированном растворителе, не способном к самоассоциации ($\delta = 0$), ни к взаимодействию с растворенным веществом ($n, \epsilon = 1$; $B, E = 0$). И действительно, как будет показано дальше, в ряде случаев он близок к растворимости газа, вычисленной по законам идеальных газов, хотя слишком хорошего совпадения ожидать здесь нельзя, т.к. в нем суммируются и систематические ошибки экспериментов.

Такой расчет — первоначально предложенный эмпирически, позволил установить адекватную количественную связь между свойствами растворителей и растворимостью в них фреонов¹⁹, ацетилена²⁰, пропилена²¹, фтористого этила²², сероводорода²³, ряда других простых газов²⁴, а также объяснить происходящие при растворении газов сольватационные явления, например, установить наличие кислотно-основного взаимодействия HNCIF_2 с основными растворителями²⁵. Поэтому с практической точки зрения важной является проверка применимости предложенного уравнения для обобщения данных по растворимости других газов.

Укажем, что недавно Камлет и Тафт²⁶, в плане развиваемого ими подхода к описанию влияния растворителей на происходящие в них физико-химические процессы посредством многопараметровых уравнений линейности свободных энергий, предложили описывать изменения ΔG_{sol} как сумму влияния параметра растворимости по Гильдебрандту $\delta_H = \sqrt{\delta^2}$ и эффекта неспецифической сольватации газа, определяемой параметром биполярности π^* :

$$\Delta G = g + h \delta_H + v \pi^*$$

Расчеты были проведены для 40 веществ в 5-12 (в отдельных случаях больше) растворителях и в ряде случаев (алканы, простые газы) были получены уравнения с высокой

степенью корреляции 0.98 - 0.99. Однако в ряде случаев корреляция неудовлетворительна, особенно для веществ, способных к донорно-акцепторному взаимодействию, например, C_2H_4 ($m=6$, $r=0.256$); бензол ($m=11$, $r=0.785$); C_2H_5J ($m=12$, $r=0.729$); этанол ($m=17$, $r=0.877$). Очевидно, основной причиной такой несогласованности является отсутствие учета специфического (донорно-акцепторного) взаимодействия, что признают и сами авторы; так, в случае этанола, учет третьего, сольватохромного параметра основности β позволяет повысить значение множественного коэффициента корреляции с 0.877 до 0.972.

Дополнительным источником неточностей может быть то, что в формуле авторов работы²⁶ в качестве величины, характеризующей затрату энергии на образование полости, используют не саму энергию когезии δ^2 , а параметр растворимости δ_H , т.е. корень квадратный из величины энергии. Кстати, здесь уместно напомнить, что и формальная размерность параметра δ_H (ккал/моль) в степени 1/2 не позволяет ее использовать непосредственно в уравнениях линейности свободных энергий - к примеру в уравнениях, приводимых в работах Гильдебрандта и Праусница, мы встречаемся с выражением $(\delta_1 - \delta_2)^2$.

Это последнее несоответствие было однако устранено этими авторами в одном из последующих сообщений²⁷. Сравнение на нескольких примерах результатов, полученных по двухпараметровому уравнению Камлета-Тафта-Абрагама и по пятипараметровому уравнению ЛСЭ говорит в пользу этого последнего варианта²⁸.

Литература

1. А.И. Бродский Физическая химия, М.-Л., ГХИ, 1948, с. 504, 505, 557.
2. J.M. Prausnitz, F.H. Shair, AIChE Journal, 7, 682 (1961).
3. R.A. Pierotti, J. Chem. Phys., 67, 1840 (1963).
4. R. Battino, H.L. Clever, Chem. Revs., 66, 395-463 (1966).
5. V. Zawidski, Z. phys. Chem., 35, 129 (1900).

6. F. Dolezalek, Z. phys. Chem., 64, 723 (1908); 71, 191 (1910); 83, 48 (1913).
7. C.L. De Ligny, N.G. Van der Veen, Chem. Eng. Sci., 27, 391 (1972).
8. C.L. De Ligny, N.G. Van der Veen, J. Solut. Chem., 4, 841 (1975).
9. G.F. Zellhoffer, M.J. Copley, C.S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 60, 1337 (1938).
10. M.J. Copley, G.F. Zellhoffer, C.S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 60, 2666 (1938).
11. M.H. Abraham, A. Nasehzadeh, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 321 (1981).
12. M.H. Abraham, A. Nasehzadeh, Canad. J. Chem., 57, 2004 (1979).
13. R.A. Pierotti, Chem. Revs., 76, 717 (1976).
14. I.I. Moura-Ramos, J. Reisse, M.L. Abraham, Canad. J. Chem., 57, 500 (1979).
15. R.V. Orye, J.M. Prausnitz, Trans. Faraday Soc., 61, 1338 (1965).
16. J.M. Prausnitz, R. Anderson, AIChE Journal, 7, 96 (1961).
17. R. Anderson, R. Cambio, J.M. Prausnitz, AIChE Journal, 8, 66 (1962).
18. H.G. Harris, J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 8, 180 (1964).
19. Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг, Т.И. Политанская, Ф.Б. Моин. Реакц. способн. орган. соедин., 15, 561 (1978).
20. Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг, Ф.Б. Моин, Т.И. Политанская. - Ж. прикл. хим., 53, 1529 (1980).
21. Р.Г. Макитра, Ф.Б. Моин, Я.Н. Пириг, Т.И. Политанская. - Деп. ВИНТИ № 1071-82.
22. Р.Г. Макитра, Т.И. Политанская, Ф.Б. Моин, Я.Н. Пириг. - Ж. прикл. хим., 56, 2205 (1983).
23. Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг, Р.Б. Кивелюк. - Газов. пром-мшл., № 6, 46 (1984).
24. Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг, Т.И. Политанская. - Ж. прикл. химии, 54, 54 (1981).
25. Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг, Т.И. Политанская, Ф.Б. Моин. - Ж. физ. хим., 55, 758 (1981).

26. M.H. Abraham, M.J. Kamlet, R.W. Taft, J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 923 (1982).
27. R.W. Taft, M.H. Abraham, R.M. Doherty, M.J. Kamlet, J. Am. Chem. Soc., 107, 3105 (1985).
28. Р.Г. Макитра, Я.Н. Пирог. - Ж. общ. химии, 56, 2657 (1986).

УДК 547.546 + 546.261.262.263.
264 + 541.127

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ
6,8-ДИНИТРО-1,4-ДИОКСАСПИРО [4,5] ДЕКА-6,9-ДИЕНАТА НАТРИЯ.

Шахкельдян И.В., Гитис.С.С., Глаз А.И.

Тульский государственный педагогический
институт им. Л.Н.Толстого

Поступило 5 февраля 1987 г.

Исследована кинетика разложения 6,8-динитро-
-1,4-диоксаспиро [4,5] дека-6,9-диената натрия
в бинарных смесях: диметилсульфоксид - протон-
ные компоненты, в качестве которых использованы
алифатические спирты различного строения и вода
в интервале температур 25-45°C. Определены пара-
метры активации реакции. Установлено, что реак-
ция разложения спироциклического комплекса про-
текает по бимолекулярному механизму и в значи-
тельной степени зависит от кислотности и строе-
ния протонного компонента, о чем свидетельству-
ют установленные корреляции между $\lg k$ скорости
разложения, с одной стороны, и величинами σ^* ,
 pK спирта и E_S^e его радикалов - с другой.

Установление взаимосвязи между реакционной способ-
ностью анионных σ^- -комплексов Джексона-Мейзенгеймера и их
строением, а также выяснение влияния различных факторов сре-
ды на их стабильность довольно подробно отражено в литерату-
ре^{1,2}. Эти вопросы, однако, в меньшей степени коснулись ани-
онных σ^- -комплексов спироциклического строения.

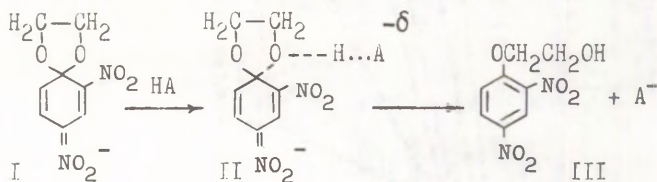
Поэтому целью данной работы было исследование влия-
ния кислотности, строения среды, а также температуры на

стабильность спирокомплексов на примере 6,8-динитро-1,4-диоксаспиро [4,5] дека-6,9-диената натрия. Реакция разложения изучалась в бинарных смесях, состоящих из апротонного полярного растворителя - диметилсульфоксида (ДМСО) и протонных компонентов, в качестве которых использованы вода и алифатические спирты различного строения.

Исследуемый анионный спироциклический комплекс, имеющий структуру соли хинолонитроокислоты, в среде диметилсульфоксида полностью диссоциирован, так как растворители с высокой диэлектрической проницаемостью в большей мере способствуют образованию свободных ионов, а не сольватноразделенных ионных пар ³.

Скорость реакции определяли спектрофотометрически по изменению оптической плотности в максимуме поглощения ($\lambda = 502$ нм), характерном для спироциклического комплекса. Линейный характер соответствующих кинетических зависимостей (рис. 1,2) указывает на то, что при малых концентрациях в смеси спиртов и воды реакция имеет первый порядок как по этим компонентам, так и по разлагающемуся комплексу.

Таким образом, реакция разложения 2,4-динитроспирокомплекса, сопровождающаяся раскрытием цикла и образованием I-(β -оксиэтокси)-2,4-динитробензола является протолитической, протекающей по бимолекулярному механизму, включающему согласованное протонирование атома кислорода спироцикла и разрыв связи C-O ⁴:



Результаты кинетических измерений, представленные в таблице I, показывают, что скорость разрыва связи C-O спироцикла находится в прямолинейной зависимости от кислотности протонного компонента и изменяется в ряду: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} > \text{H}_2\text{O} > i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

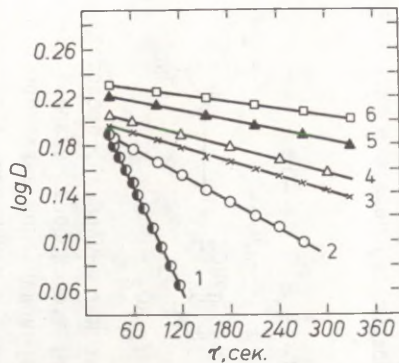


Рис. 1 Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой реакции разложения спирокомплекса. Нумерация кинетических прямых соответствует таблице I.

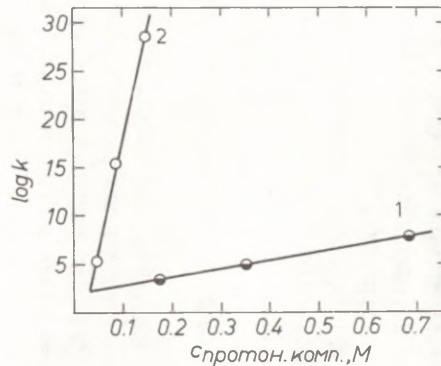


Рис. 2 Зависимость $\lg k$ от концентрации протонного компонента.
1 — H_2O ; 2 — CH_3OH .

Таблица I.

Кинетические и термодинамические параметры реакции разложения
6,8-динитро-1,4-диоксаспиро [4,5] дека-6,9-диената натрия.

№	Протонный компонент*	k · 10 ⁴ , сек ⁻¹			pK	б*	E _s ^c	E, кДж/моль	ΔS [†] Дж/моль · град
		298 ⁰	308 ⁰	318 ⁰					
I	ОН ₃ ОН	28,85±0,11	39,72±0,79	57,77±3,96	15,09	0,000	0,000	28,83	-196,68
2	C ₂ H ₅ ОН	7,84±0,43	12,56±0,72	19,26±0,66	15,93	-0,100	-0,38	35,44	-185,33
3	C ₃ H ₇ ОН	5,37±0,53	7,89±0,43	14,63±0,34	16,10	-0,115	-0,67	39,67	-174,28
4	C ₄ H ₉ ОН	4,23±0,11	6,91±0,12	10,24±0,63	16,10	-0,130	-0,70	45,33	-157,28
5	1-C ₃ H ₇ ОН	2,93±0,11	5,21±0,21	9,32±0,15	17,10	-0,190	-1,08	45,65	-159,25
6	т-C ₄ H ₉ ОН	0,49±0,01	0,92±0,01	1,89±0,06	19,00	-0,300	-2,46	53,05	-149,14
7	H ₂ O	3,50±0,13	-	-	15,74	-0,490	0,32	-	-

* Молярная концентрация протонного компонента 0,17 М.

Расчеты по методу наименьших квадратов ⁵ показали, что имеет место удовлетворительная корреляционная зависимость между $\lg k$ и pK спиртов ($r = 0,969$; $s = 0,161$). Кислотность алифатических спиртов в свою очередь в значительной степени зависит от электронодонорных свойств алкильных групп, что должно сказаться на скорости разложения спирокомплекса. Действительно, между логарифмами констант скорости разложения и величинами δ -констант радикалов спиртов (δ^*) наблюдается превосходная корреляция ($r = 0,996$; $s = 0,061$).

Реакционная константа ρ , вычисленная для данной изокINETической серии в уравнении $\lg k = -3,76 + 5,74 \delta^*$ имеет положительную величину, что указывает на электрофильный механизм протекающего процесса. Довольно высокое значение ρ свидетельствует о значительной полярности переходного состояния ⁶.

Исследование кинетики разложения 2,4-динитроспирокомплекса показало, что скорость реакции зависит не только от кислотности среды, но и от структуры протонного компонента. Анализ полученных данных (табл. I) указывает на наличие взаимосвязи $\lg k$ скорости раскрытия спироцикла и E_s^C алкильных радикалов спиртов, о чем свидетельствует установленная корреляционная зависимость между двумя этими параметрами ($r = 0,975$; $s = 0,151$). Разветвление алкильного радикала спирта, по-видимому, приводит к снижению роли специфической сольватации атомов кислорода спироцикла и соответственно замедляется процесс разложения.

Аномальное поведение воды, в присутствии которой скорость разрыва связи C-O спироцикла ниже, чем при действии спиртов, имеющих меньшие значения кислотности и полярности, можно объяснить образованием структур типа $DMCO \cdot 2 H_2O$ ⁷, которые взаимодействуют с комплексом медленнее, чем вода. Снижение скорости реакции разложения обусловлено, вероятно, также стабилизацией продукта за счет образования гидратов по нитрогруппам, что показано при исследованиях классических δ -комплексов Джексона-Мейзенгеймера ⁸.

Для установления влияния изменения состава бинарных смесей на активационные параметры реакции разложения исследуемого спирокомплекса была изучена температурная зависимость скорости раскрытия спироцикла в присутствии каждого из спиртов. Как видно из рисунка 3 экспериментальные точки довольно хорошо ложатся на прямые в координатах $\lg k - 1/T$, что свидетельствует о применимости уравнения Аррениуса к данным системам и позволяет рассчитать энергетические параметры реакции разложения.

Анализ полученных данных (табл. I) показывает, что энергия активации возрастает при переходе от метанола к трет.-бутанолу. Вместе с тем, определенное влияние на скорость разложения оказывает и энтропийный фактор, что, по всей вероятности, связано с процессами сольватации комплекса компонентами бинарной смеси. Отрицательные значения, найденные для энтропии активации, находятся в соответствии с предложенной ранее⁹ бимолекулярной схемой разложения анионных σ -комплексов. Полученные нами данные подтверждают, что лимитирующей стадией реакции является взаимодействие комплекса с протонным компонентом, в результате чего образуется промежуточный продукт типа II, что связано с увеличением упорядоченности всей системы и, следовательно, уменьшением энтропии.

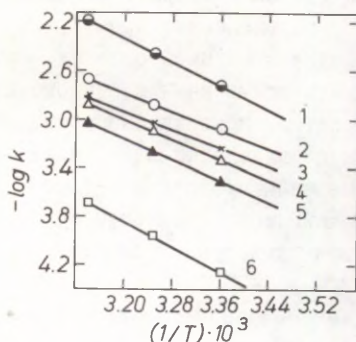


Рис. 3 Зависимость $\lg k - 1/T$ для реакции разложения спирокомплекса при действии протонных компонентов. Нумерация прямых соответствует табл. I.

Таким образом, результаты настоящего исследования показывают, что реакция разложения 6,8-динитро-1,4-диоксаспиро[4,5]дека-6,9-диената натрия протекает по бимолекулярному механизму и в значительной степени зависит от кислотности и строения протонного компонента. Кроме того, скорость раскрывания спироцикла контролируется энтропийным фактором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

6,8-динитро-1,4-диоксаспиро[4,5]дека-6,9-диенат натрия получен реакцией внутримолекулярной циклизации при действии трет.-бутилата натрия на диоксановый раствор I-(β -оксизетокси)-2,4-динитробензола. Выход продукта 95 %. Анализ на металл - найдено %: Na 9,16. Вычислено %: Na 9,20. I-(β -оксизетокси)-2,4-динитробензол получен по известной методике ¹⁰.

Используемые растворители очищались способами, описанными в ¹¹.

Кинетические измерения проводили в псевдомономолекулярных условиях при существенном избытке протонного компонента. К термостатированному реакционному раствору добавляли исследуемый комплекс. Время внесения комплекса принимали за начало реакции. Затем исследуемый раствор помещали в термостатированную при той же температуре кювету спектрофотометра СФ-14 и через определенные промежутки времени снимали спектры поглощения в видимой области. Расчет константы скорости проводили по уравнению первого порядка ¹². Величины констант скоростей, приведенные в таблице, являются средними из шести параллельных измерений. Оценку точности кинетических измерений проводили методом математической статистики с коэффициентом надежности 0,95, при этом коэффициент вариации при вычислении величины констант скоростей реакции не превышал 5-7%.

Активационные параметры рассчитывали по уравнениям, приведенным в ¹³. Расчет корреляционных параметров производили при помощи методов математической статистики.

ЛИТЕРАТУРА

- I. F.Ferrier. Chem.Rev., 82, № 2, 77-152 (1982).
2. M.J.Strauss. Chem.Rev., 70, № 6, 667-712 (1970).
3. М.Шварц, Ионы и ионные пары в органической химии, М., Мир, 285 (1975).
4. M.R.Crampton, M.Willison. J.Chem.Soc. Perkin Trans., 2, 1686 (1974).
5. Н.Н.Жаффе. Chem. Rev. , 53, 191 (1953).
6. Ю.А.Жданов, В.М.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов-на-Дону, РГУ, 36 (1966).
7. J.Murto, A.Viitala. Suomen Kemist., 39, 138-143 (1966).
8. R.S.Kerber, A.Porter. J.Amer.Chem.Soc., 91, 366-371 (1969).
9. K.Bowden, R.S.Cook. J.Chem.Soc., 9, 1765-1770 (1971).
10. E.J.Fendler, J.H.Fendler, W.E.Byrne, C.E.Griffin. J.Org. Chem., 33, 4141-4145 (1968).
11. А.Вайсбергер, Э.Проскуаэр, Д.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители, М., ИЛ, 63 (1958).
12. Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре, Курс химической кинетики, М, Высшая школа, 412, (1962).
13. М.К.Яцимирский, Кинетические методы анализа, М., Химия, 23-51 (1967).

УДК 547.1

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СООТНОШЕНИЙ ЛСЭ И ПЛЛ
К КИНЕТИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Б.Н.Баженов, В.А.Баранский

Иркутский университет, химический факультет,
Иркутск, 664003

Поступило 22 апреля 1987 г.

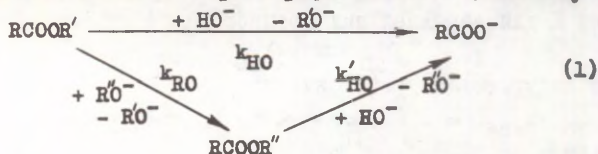
С помощью имитационного моделирования проанализированы ситуации, возникающие при описании суммарных констант скоростей параллельных реакций, зависящих от нескольких переменных параметров. Полученные результаты сопоставлены с реальными экспериментальными зависимостями, которые наблюдаются для реакции щелочного гидролиза различных эфиров в смесях воды с этанолом (конкурирующие процессы – собственно гидролиз (взаимодействие с гидроксил-ионом) и перэтерификация (взаимодействие с этоксил-ионом)).

В классическом корреляционном анализе* всегда стоял вопрос о правомерности использования констант скоростей сложных (многостадийных) реакций. Теоретически ответ на него очевиден: строгого соблюдения соотношений ЛСЭ можно ожидать только в том случае, когда используются константы скорости или равновесия одностадийного процесса, либо когда наблюдаемая константа является произведением или результа-

* По терминологии Экснера^I термин "классический корреляционный анализ" (в отличие от более общего термина "хеометрия") используется для соотношений, в которых параметры, имеющие размерность свободных энергий, рассматриваются как характеристики определенного типа внутри- или межмолекулярных взаимодействий.

том деления таких констант. Однако на практике обычно применяется более общий принцип: (см., например, ²⁻⁵): соблюдение какой-либо зависимости ЛСЭ свидетельствует о постоянстве механизма реакции во всем интервале варьирования переменного фактора и наоборот, — несоблюдение линейной зависимости, изломы корреляционных прямых, значительные отклонения отдельных точек связывают с изменением механизма реакции. Таким образом, сам факт соблюдения или несоблюдения соотношений ЛСЭ рассматривается как критерий постоянства механизма реакции. Однако Б.И.Истомин⁶ была показана несостоятельность огульного применения этого принципа. Методом имитационного моделирования им установлено, что при определенных условиях хорошая (в статистическом смысле) корреляционная зависимость может наблюдаться и для таких величин, которые являются суммой или более сложным выражением, составленным из "единичных" констант скоростей или равновесий. Поскольку выводы цитируемой работы основаны на анализе однопараметровых корреляционных уравнений, нам представлялось интересным продолжить эту работу и рассмотреть многопараметровые зависимости.

Конечно, результаты имитационного моделирования представляют интерес только в том случае, когда они могут объяснить реальные, экспериментально наблюдаемые зависимости. В настоящей работе мы ограничились рассмотрением только параллельных процессов. Примером таких реакций может служить омыление сложных эфиров в водно-спиртовых средах, где процесс гидролиза осложнен переэтерификацией^{7,8} (см. схему I).



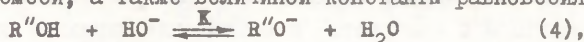
Если за ходом реакции следить по уменьшению концентрации эфира RCOOR' , либо по увеличению концентрации иона RO^- , наблюдаемая константа скорости будет суммарной величиной:

$$k_{\text{obs}} = (1 - \alpha) k_{\text{HO}} + \alpha k_{\text{HO}} \quad (2),$$

где α — степень конверсии щелочи в ион RO^-

$$\alpha = [R''O]/[HO^-]_0 = 1/(1 + 1/K(N_{H_2O}/N_{R''OH})) \quad (3)$$

Величина α определяется соотношением² компонентов водно-спиртовой смеси, а также величиной константы равновесия (K)



которая сама зависит от состава среды⁹, следовательно, соотношение вкладов гидролиза и перэтерификации будет меняться при изменении состава среды от $k_{obs} = k_{HO}$ в воде, до $k_{obs} = k_{RO}$ в абсолютном спирте.

Однопараметровые зависимости

Рассмотрим условия выполнимости принципа ЛСЭ для влияния фактора среды. Для этого нужно проверить соблюдение линейной зависимости

$$\lg k_{obs}(X_1)_1 = a_0 + a_1 \lg k_{obs}(X_2)_1 \quad (5),$$

где $k_{obs}(X_1)_1$ и $k_{obs}(X_2)_1$ относятся к эфирам с двумя различными заместителями X_1 и X_2 в смеси 1-того состава. При этом предполагается, что принцип ЛСЭ для влияния фактора среды приложим для каждого из параллельных процессов, кроме того, примем также условие приложимости принципа ЛСЭ к влиянию строения, т.е. выполнимость уравнения Гаммета для суммарного процесса. Последнее возможно⁶, когда константы скорости k_{HO} и k_{RO} для различных эфиров в среде одного состава подчиняются зависимости

$$k_{RO} \approx \beta k_{HO} \quad (6),$$

откуда следует одинаковая чувствительность к эффекту заместителя X для параллельных процессов

$$\rho_{HO} \approx \rho_{RO} \quad (7)$$

Тогда из ур.(2) и ур.(6) имеем

$$k_{obs} = (1 - \alpha + \alpha\beta) k_{HO} = \delta k_{HO} \quad (8),$$

а также

$$\lg k_{obs} = \lg k_{HO} + \lg \delta \quad (8').$$

В таблице I приведены величины δ , рассчитанные при заданных значениях α и β . Используемые величины α рассчитаны по ур.(3) и соответствуют 0, 50 и 90 % содержания этанола в водно-этанольной смеси. Величины β выбраны произволь-

Таблица I

%	ЕтОН	α	$\beta = 50$		$\beta = 25$		$\beta = 10$		$\beta = 5$	
			γ	$\lg \gamma$	γ	$\lg \gamma$	γ	$\lg \gamma$	γ	$\lg \gamma$
0	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0
50	0.09	0.09	5.41	0.733	3.16	0.50	1.81	0.26	1.36	0.13
90	0.74	0.74	37.3	1.57	18.8	1.27	7.66	0.88	3.96	0.60

но с целью охвата достаточно широкого интервала изменения этих величин.

Для простоты рассуждений, преобразуем ур.(5) таким образом, чтобы зависимость проходила через начало координат:

$$\lg k_{\text{obs}}(X_1)_1 - \lg k_{\text{obs}}(X_1)_0 = A(\lg k_{\text{obs}}(X_2)_1 - \lg k_{\text{obs}}(X_2)_0) \quad (9)$$

или

$$\Delta \lg k_{\text{obs}}(X_1) = A \Delta \lg k_{\text{obs}}(X_2) \quad (10)$$

Имея в качестве исходной зависимости подобное (10) уравнение для процесса гидролиза

$$\Delta \lg k_{\text{HO}}(X_1) = B \Delta \lg k_{\text{HO}}(X_2) \quad (11),$$

которое соблюдается из исходных посылок, можно проверить соблюдение принципа ЛСЭ для k_{obs} , подставив ур.(8') в (10):

$$\Delta \lg k_{\text{HO}}(X_1) + \lg \gamma = A'(\Delta \lg k_{\text{HO}}(X_2) + \lg \gamma) \quad (12).$$

Исходные данные для этой проверки приведены в табл.2, а результаты изображены на рис.1; в табл.3 приведены соответствующие корреляции.

Сама форма ур.(12) предполагает, что максимальное отклонение точек от прямых в анализируемых зависимостях будет наблюдаться, когда наклон исходной зависимости близок к -1 . Это понятно, т.к. переход от полного соблюдения линейности (т.е. переход в каждом конкретном примере от ур.(II)) к зависимостям для суммарных констант k_{obs} происходит посредством сдвига значений аргумента и функции на величину $\lg \gamma$, что на рис.1 выражается в сдвиге исходных точек по линии с наклоном, равным единице. Естественно, что максимальные отклонения будут наблюдаться для зависимостей, расположенных перпендикулярно этой линии, т.е. для зависимостей с наклоном, близким к -1 . В примерах, приведенных на рис.1,

Таблица 2

B			$\beta = 50$		$\beta = 25$		$\beta = 10$		$\beta = 5$	
	x^a	y^a	x^b	y^b	x^b	y^b	x^b	y^b	x^b	y^b
2	0.5	1	1.23	1.73	1	1.5	0.76	1.26	0.63	1.13
	1	2	2.57	3.57	2.27	3.27	1.88	2.88	1.6	2.6
-1	-1	1	-0.27	1.73	-0.5	1.5	-0.74	1.26	-0.87	1.13
	-2	2	-0.43	3.57	-0.73	3.27	-1.12	2.88	-1.4	2.6
1/3	-3	-1	-2.27	-0.27	-2.5	-0.5	-2.74	-0.74	-2.87	-0.87
	-6	-2	-4.43	-0.43	-4.73	-0.73	-5.12	-1.12	-5.4	-1.4
-2	0.5	-1	1.23	-0.27	1	-0.5	0.76	-0.74	0.63	-0.87
	1	-2	2.57	-0.43	2.27	-0.73	1.88	-1.12	1.6	-1.4

а) $x = \Delta \lg k_{HO}(X_2)$; $y = \Delta \lg k_{HO}(X_1)$ в ур.(II).

б) $x = \Delta \lg k_{HO}(X_2) + \lg \delta$; $y = \Delta \lg k_{HO}(X_1) + \lg \delta$ в ур.(I2)

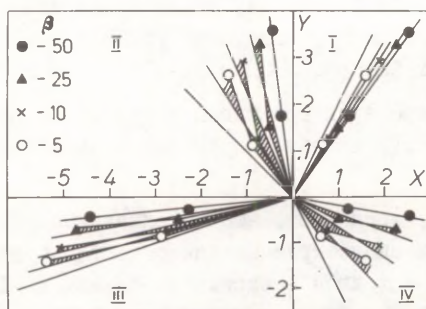


Рис. I.
Графическая иллюстрация ур.(I2) при различных значениях исходных величин (см. табл.2).

максимальные отклонения точек наблюдаются в тех случаях, когда исходные прямые имеют наклоны -1 и -2 . В тех случаях, когда наклоны исходных зависимостей меньше отличаются от 1 ($1/3$ и 2), наблюдаемые зависимости очень хорошо аппроксимируются прямыми (см. рис. I и табл.3). Отметим также, что в каждой конкретной серии зависимостей (в каж-

Таблица 3

В	а)	$\beta = 50$	$\beta = 25$	$\beta = 10$	$\beta = 5$
2	A'	1.392 ± 0.005	1.450 ± 0.016	1.550 ± 0.031	1.648 ± 0.041
	r	1.000	0.9999	0.9996	0.9994
	s_o	0.0136	0.0385	0.0628	0.0699
1/3	A'	0.102 ± 0.006	0.164 ± 0.013	0.230 ± 0.015	0.269 ± 0.013
	r	0.9962	0.9935	0.9957	0.9977
	s_o	0.0313	0.0714	0.0877	0.0786
-2	A'	-0.177 ± 0.014	-0.351 ± 0.047	-0.649 ± 0.093	-0.943 ± 0.122
	r	0.9935	0.9828	0.9801	0.9837
	s_o	0.0409	0.1155	0.1883	0.2097
-1	A'	-7.767 ± 0.603	-4.007 ± 0.488	-2.307 ± 0.283	-1.702 ± 0.177
	r	0.9940	0.9855	0.9853	0.9894
	s_o	0.3064	0.4315	0.3793	0.2917

а) Коэффициенты и статистические показатели ур.(I2).

дом конкретном пучке линий) наилучшие линейности наблюдаются при максимальной величине β (для приведенных примеров при $\beta = 50$)*.

В реальной ситуации отрицательная величина В в ур.(II) может наблюдаться в том случае, если скорость гидролиза соединений с заместителями X_1 и X_2 антибатно изменяется с изменением варьируемого параметра (в наших примерах – состава смеси вода-этанол), т.е., если указанные соединения находят-

* Необходимо также отметить, что при построении всех зависимостей предполагалось постоянство величин β при варьировании состава среды, что, вообще говоря, неверно. Например, для гидролиза и переэтерификации арилатетатов величина β уменьшается (35, 9, 3) при увеличении содержания этанола в смеси (0, 50, 90 об.%, соответственно)⁸. Правда, эти цифры нужно рассматривать как оценочные, поскольку, кроме ряда предположений, на основании которых производилось разделение суммарной k_{obs} на отдельные вклады k_{HO} и k_{RO} , принцип ЛСЭ к влиянию состава среды на саму k_{obs} был приложен априори.

ся по разные стороны от изопараметрической точки (о явлении изопараметричности подробнее см.¹⁰).

Иллюстрацией вышеприведенных рассуждений могут служить экспериментальные зависимости, наблюдаемые для щелочного гидролиза эфиров $\text{MeC(O)SC}_6\text{H}_4\text{X}$ (I) и $\text{MeC(O)OC}_6\text{H}_4\text{X}$ (II) в смесях воды с этанолом. В случае гидролиза эфиров (I) в водно-диоксановых смесях различного состава (случай "чистого" гидролиза, неосложненного перэтерификацией) для каждой конкретной смеси наблюдаются хорошие гамметовские зависимости, которые в согласии с принципом полилинейности (ПШЛ)¹⁰ пересекаются в одной точке¹¹ (рис.2а). Если выбрать соединения, равноотстоящие по обе стороны от изопараметрической точки, т.е. эфиры с $\text{X}_2 = \text{H}$ и $\text{X}_1 = p\text{-NO}_2$, то для них коэффициент В в ур.(II) будет близок к -1 . Следовательно, для логарифмов констант скоростей гидролиза указанных эфиров в смесях воды с этанолом (гидролиз осложнен перэтерификацией), в согласии с результатами, представленными на рис.1, следует ожидать значительных отклонений от линейности, что и наблюдается в действительности¹² (рис.2б).

В случае гидролиза эфиров (II) в смесях воды с диоксаном¹³ наблюдается картина, полностью аналогичная той, которая приведена на рис.2а для эфиров (I). Следовательно, для фенилацетатов с заместителями H и $p\text{-NO}_2$ зависимость (II) также будет иметь наклон, близкий к -1 . Однако, как отмече-

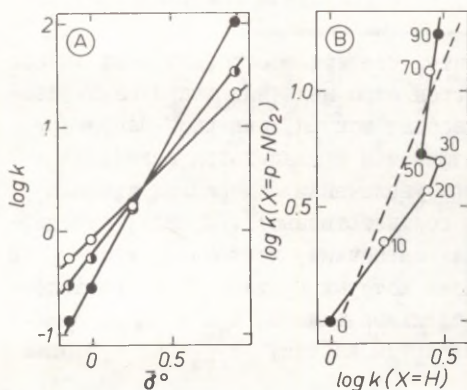


Рис. 2. Зависимости $\lg k$ от $\bar{\phi}^0$ для щелочного гидролиза эфиров (I) в водно-диоксановых смесях различного состава (а) и проверка приложимости принципа ЛСЭ к влиянию состава среды на этот процесс в водно-этанольных смесях (содержание этанола указано в об.%) (б).

но в работе¹⁴, при гидролизе этих эфиров в водно-этанольных смесях принцип ЛСЭ для влияния среды хорошо соблюдается, т. е. отклонений от линейности не наблюдается. В свете проведенного выше анализа такую ситуацию можно объяснить двумя причинами. Во-первых, гидролиз эфиров (П) в смесях воды с этанолом изучен недостаточно подробно — для расчета использованы лишь точки с 0, 50 и 90%-ным содержанием этанола в смеси. Но используя эти точки и для эфиров (I) можно провести достаточно хорошую прямую (пунктирная линия на рис. 2б). Во-вторых, для эфиров (I) величина $\beta = 8.2^{15}$, для эфиров (П) эта величина составляет 17.1^{15} , а, как показано выше, при увеличении величины β линейность ур.(12) лучше.

Двухпараметровые зависимости

Предполагая, что принцип ЛСЭ приложим к каждому из двух варьируемых факторов (факторы строения и состава водно-этанольной среды), для каждого из двух параллельных процессов (здесь мы также ограничили рассмотрение только двумя параллельными процессами), согласно¹⁰ для каждой из двух параллельных реакций должен соблюдаться ППД, т.е. все результаты для каждой из двух реакций должны описываться своим полилинейным уравнением. Мы решили проверить, соблюдается ли ППД для величин k_{obs} , вычисленных согласно ур.(2). Произвольным образом мы выбирали два полилинейных уравнения, вычисляли по ним гипотетические константы скорости конкурирующих реакций, суммировали вычисленные значения согласно условию (2), округляли до двух значащих цифр, чем вносили примерно 5%-ную ошибку, и проверяли для полученных значений выполнимость ППД.

1. Исходные процессы: рег.1 и 2 в табл.4 (уравнения, описывающие соответственно k_{HO} и k_{EtO} из⁸). Суммарные константы скорости k_{obs} описываются полилинейным уравнением, которому соответствует рег.5 табл.4, даже с лучшими статистическими характеристиками, чем аналогичное уравнение для реальных экспериментальных величин из работы¹⁴ — рег.6, табл.4.

2. Исходные процессы: рег.1 и 3 табл.4. Здесь, в отличие

Таблица 4

Коэффициенты и статистические параметры уравнений $\lg k = a_0 + a_1 \bar{\sigma}^\circ + a_2 S + a_3 \bar{\sigma}^\circ S$, описывающих исходные процессы и суммарные константы скорости. а)

Коэффици- циенты и ста- тистич. парам.	рег.1	рег.2	рег.3	рег.4	рег.5	рег.6
a_0	0.15	1.66	1.0	1.66	0.142 ± 0.008	0.120 ± 0.032
a_1	0.95	0.95	1.0	-0.5	0.959 ± 0.017	1.062 ± 0.075
a_2	0.92	1.0	1.0	0.5	-0.001 ± 0.023	0.069 ± 0.067
a_3	-1.6	-0.4	-0.6	-0.2	1.118 ± 0.050	1.105 ± 0.155
R	-	-	-	-	0.9997	0.996
S_0	-	-	-	-	0.015	0.059

а) Уровни варьирования фактора строения: -0.138, 0, 0.26 и 0.895 - значения $\bar{\sigma}^\circ$ для заместителей p-Me, H, p-Br и p-NO₂. Уровни варьирования фактора состава среды: 0, -0.25 и -0.37 для рег.1; 0, -0.86 и -1.43 для рег.2 и рег.4 и 0, -0.8 и -1.0 для рег.3. Для рег.5 и рег.6 параметр среды S вычислен как разность $\lg k$ (X = p-NO₂) в i-той и стандартной (вода) средах.

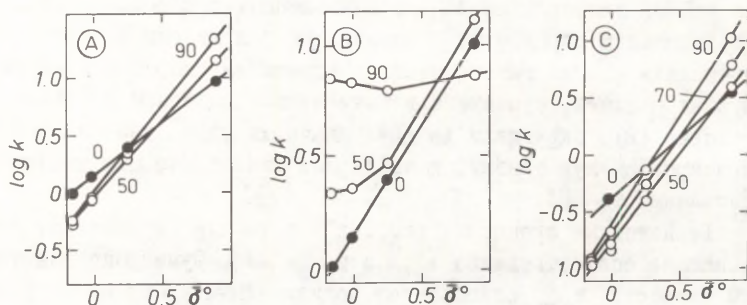


Рис.3. Гамметовские зависимости для рассчитанных суммарных констант (А, В) и экспериментальных констант бимолекулярного щелочного расщепления фенилбензоатов (С) в водно-этанольных смесях при 25°C (см. текст и табл.4).

от случая 1, для процесса этанолиза – рег.3 – задана шкала фактора среды с меньшей чувствительностью. В результате к суммарной константе не приложим принцип полилинейности: прямые в гамметовских координатах не пересекаются в одной точке – рис.3А. Отсутствует также зависимость типа ЛСЭ в приложении к фактору состава среды.

3. Исходные процессы: рег.1 и 4 табл.4. Здесь суммируются зависимости, отличающиеся чувствительностью как к влиянию фактора среды, так и к фактору строения. Последняя к тому же отличается знаком для двух процессов. Влияние факторов на суммарный процесс не описывается никакими линейными зависимостями – рис.3В.

Последние две ситуации являются проявлением случая, подробно исследованного в работе⁶ на примере однопараметровых зависимостей типа уравнений Гаммета или Аррениуса, когда два составляющих суммарного процесса имеют разную чувствительность к влиянию какого-либо фактора: в случае 2 – это фактор среды, а в случае 3 – оба фактора.

Особый интерес представляет случай 2 (рис.3А), очень напоминающий щелочной гидролиз арилбензоатов $\text{PhCOOC}_6\text{H}_4\text{X}$ в водно-этанольных смесях при 25°C (рис.3С). Линия, соответствующая гамметовской зависимости в воде, в обоих случаях пересекает прямые для 50 + 90%-ного этанола. Возможно такое несоблюдение ППД во всем интервале варьирования фактора среды при гидролизе арилбензоатов объясняется их различной чувствительностью к эффекту среды в процессах взаимодействия с гидроксил- и этоксил-ионами.

Трехпараметровые зависимости

К факторам строения и состава среды, влияющим на кинетику реакции, мы добавили еще температуру. Все основные предпосылки те же, что и в предыдущем разделе.

1. Исходные процессы: рег.1 и 2 табл.5. Здесь взяты соответственно рег.1 и 2 из табл.4, и, в предположении аддитивности влияния факторов строения и температуры, среды и температуры, а также всех трех факторов, добавлен член, от-

Таблица 5

Коэффициенты и статистические параметры уравнения^{а)}

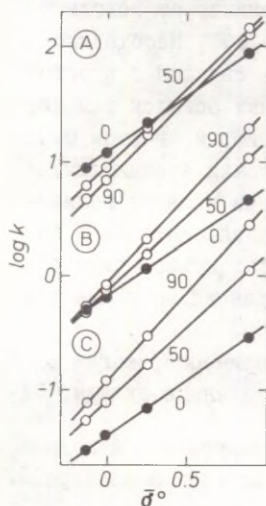
$$\lg k = b_0 + b_1 \bar{0}^0 + b_2 s + b_3 \tau + b_4 \bar{0}^0 s + b_5 \bar{0}^0 \tau + b_6 s \tau + b_7 \bar{0}^0 s \tau$$

	Рег.1	Рег.2	Рег.3	Рег.4	Рег.5	Рег.6	Рег.7	Рег.8	Рег.9
b_0	0.15	1.66	0.15	1.66	0.142 $\pm$ 0.005	0.181 $\pm$ 0.009	0.143 $\pm$ 0.005	0.142 $\pm$ 0.004	0.587 $\pm$ 0.016
b_1	0.95	0.95	0.95	0.95	0.959 $\pm$ 0.010	0.879 $\pm$ 0.024	0.959 $\pm$ 0.010	0.959 $\pm$ 0.009	1.060 $\pm$ 0.033
b_2	0.92	1.0	0.92	1.0	-0.001 $\pm$ 0.013	0	0.001 $\pm$ 0.013	0.001 $\pm$ 0.013	-0.096 $\pm$ 0.039
b_3	-2.5	-2.5	-3.0	-2.0	-2.500 $\pm$ 0.024	-2.292 $\pm$ 0.044	-3.027 $\pm$ 0.049	-2.516 $\pm$ 0.023	-2.092 $\pm$ 0.057
b_4	-1.6	-0.4	-1.6	-0.4	1.118 $\pm$ 0.028	1.168 $\pm$ 0.049	1.118 $\pm$ 0.028	1.118 $\pm$ 0.027	1.278 $\pm$ 0.084
b_5	-	-	-	-	-0.001 $\pm$ 0.052	0	-0.007 $\pm$ 0.103	-0.005 $\pm$ 0.050	0
b_6	-	-	-	-	0.001 $\pm$ 0.070	0	1.682 $\pm$ 0.139	0.823 $\pm$ 0.067	0
b_7	-	-	-	-	0.007 $\pm$ 0.149	0	-0.015 $\pm$ 0.296	-0.007 $\pm$ 0.142	1.022 $\pm$ 0.296
R	-	-	-	-	0.99985	0.997	0.9998	0.9999	0.998
s_0	-	-	-	-	0.013	0.045	0.014	0.013	0.048

а) уровни варьирования фактора строения те же, что в табл.4; фактора среды: 0, -0.25 и -0.37 для рег.1 и 3; 0, -0.86 и -1.43 для рег.3 и 4; в рег.5 - 9 параметр среды вычислялся из рассчитанных (рег.5,7,8) или экспериментальных (рег.6,9) величин $\lg k$ как $s = \lg k$ ($X = p\text{-NO}_2$, j -тая среда, 25°C) - $\lg k$ ($X = p\text{-NO}_2$, H_2O , 25°C). Шкала температуры $\tau = 10^3 (1/T - 1/298.16)$ 16.

ветственный за температурную зависимость, одинаковый для обоих процессов, соответствующий энергии активации 47.5 кДж/моль, которая наблюдается для гидролиза эфиров (II) в воде¹⁴. Поскольку температурная зависимость кинетики обоих процессов одинакова, влияние факторов на суммарную величину k_{obs} описывается единым полилинейным уравнением (рег.5 табл.5), причем коэффициенты перед неаддитивными вкладами, кроме $b_4 \bar{S}$, как и в исходных уравнениях, оказались незначимыми. Графически данная ситуация выглядит как смещение по оси ординат при изменении температуры "пучка" пересекающихся в одной (изопараметрической) точке прямых, соответствующих двухфакторной ($\lg k$ - функция строения и среды) зависимости. Известны реальные экспериментальные случаи подобных трехфакторных зависимостей. Например, бимолекулярное щелочное расщепление арилатетатов (II) в водно-этанольных средах¹⁴ (рег.6 табл.5).

2. Исходные процессы: рег.3 и 4. Здесь для процесса этанолиза взята несколько меньшая энергия активации (примерно соответствующая энергии активации фенолиза эфира (I)¹⁷), равная 40 кДж/моль, чем для гидролиза - $E_a = 55.5$ кДж/моль (что соответствует данным для эфиров (I) в воде¹²). Получен-



ные данные изображены на рис. 4. При 25°C и близких температурах ситуация практически не отличается от приведенной в табл. 5, рег. 5. На рис. 4B для примера приведены гамметовские зависимости при 15°C. Все они пересекаются практически в одной точке и, следовательно, весь массив данных в небольшом температурном интервале

Рис. 4. Гамметовские зависимости для рассчитанных суммарных констант для двух параллельных процессов при различных температурах (см. текст и табл. 5).

должен описываться единым полилинейным уравнением. Действительно, вычисленные значения k_{obs} в интервале $15 \pm 35^\circ\text{C}$ описываются уравнением (рег.7) с неплохими статистическими показателями*. При более широком варьировании температуры за счет различия энергий активации прямая для воды "сезжает" с общей зависимости для 50 $\pm$ 90%-ного этанола, которая определяется в первую очередь переэтерификацией. На рис.4 приведены два возможных случая, когда прямая, соответствующая воде, пересекает прямые для водно-этанольных смесей (А), и когда значения для воды отклоняются значительно ниже прямых для водного этанола (С). Первая ситуация аналогична изображенной на рис.3А,3С. Вторая - похожа на щелочное расщепления эфиров (I) в водно-этанольных смесях¹². Возможно, что различием в энергиях активации гидролиза и переэтерификации эфиров (I) объясняется неприменимость принципа ЛСЭ к влиянию фактора среды во всем интервале ее варьирования в случае этих эфиров.

3. Исходные процессы: рег.1 и 4 табл.5. Здесь энергии активации для двух процессов различаются, но меньше, чем в предыдущем случае. Суммарный процесс: величины k_{obs} статистически адекватно описываются единым полилинейным уравнением (рег.8 табл.5), однако, в отличие от исходных уравнений, здесь появляется еще вклад $b_6 S^T$. Необходимо отметить, что появление этого вклада не связано с неортogonalностью переменных (набор переменных остался тем же, что и в рег.5), т.е. не вызвано игрой цифр и, в этом смысле, математически оправдано. Однако с точки зрения химической логики (с точки зрения интерпретации вкладов полилинейного уравнения в рамках того содержания, которое в них заложено), появление в рег.8 вклада $b_6 S^T$ нужно считать артефактом. Все сказанное полностью справедливо и для аналогичного вклада в рег.7.

Имеется немало экспериментальных примеров, когда в полилинейных уравнениях появляются неожиданные вклады. Од-

*В рег.7 появляется вклад $b_6 S^T$, отсутствующий в исходных уравнениях. Причины его появления обсуждаются в примере 3.

ним из таких примеров является щелочной гидролиз эфиров $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}$ в водно-этанольных смесях¹⁸ (рег.9 табл.5). Можно с уверенностью предположить, что появление вклада тройного произведения в этом случае вызвано относительно небольшим различием в энергиях активации конкурирующих процессов гидролиза и этанолиза указанных эфиров*.

Заключение

Все приведенные в настоящей работе корреляции (полилинейные уравнения) с точки зрения классического корреляционного анализа не являются истинными корреляциями, поскольку представляют результат наложения двух реальных зависимостей. Однако в тех случаях, когда чувствительность к действию различных факторов в параллельных процессах практически одинакова, полилинейные уравнения, описывающие суммарный процесс, имеют прекрасные статистические показатели. Таким образом, сам факт соблюдения полилинейных уравнений нельзя считать критерием единственности маршрута реакции и, в этом смысле, критерием единственности механизма реакции. Конечно, нужно отдавать себе отчет в том, что условие примерно одинаковой чувствительности к действию всех варьируемых факторов на конкурирующие реакции фактически эквивалентно признанию и идентичности механизмов этих реакций.

При различной чувствительности конкурирующих процессов к влиянию какого-либо фактора происходит нарушение частных линейностей, что приводит к несоблюдению IIII при описании суммарных констант. Незначительное различие в коэффициентах¹⁹ экспериментальные данные, из которых можно рассчитать энергию активации этанолиза эфиров фенилуксусной кислоты к сожалению отсутствуют, однако можно предположить, что энергии активации этанолиза и фенолиза близки. Величины E_a гидролиза и фенолиза эфиров (II) составляют 46.7 и 41.6 кДж/моль, соответственно. В примере 2 (случай несоблюдения IIII во всем интервале варьирования температуры) для эфиров (I), иллюстрирующих этот пример, различие в энергиях активации гидролиза и фенолиза заметно больше и составляет¹⁷ 55.5 и 43.0 кДж/моль, соответственно.

чувствительности (в наших примерах – небольшое различие в энергиях активации) параллельных процессов может проявиться не в нарушении ППД, а в появлении неожиданных вкладов в результирующем полилинейном уравнении.

Особый интерес, на наш взгляд, представляют результаты, изложенные в разделе "однопараметровые зависимости", где проанализирована ситуация, когда отклонения от линейных зависимостей, описывающих суммарные константы, вызваны только "математическими" причинами, т.е. видом уравнения и соотношением коэффициентов этого уравнения.

Литература

1. О.Экснер. Реакц. способн. орган. соедин., 21, 3 (1984).
2. Д.А.Иданов, В.И.Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд-во Ростовского ун-та, Ростов, 1966.
3. К.Джонсон. Уравнение Гаммета. Мир, М., 1977.
4. Н.Н.Jaffe. Chem. Rev., 53, 191 (1953).
5. J.E.Leffler, E.Grunwald. Rates and Equilibria of Organic Reactions. Wiley, N.-Y.; L., 1963.
6. Б.И.Истомин, С.Н.Истомина. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 240 (1981).
7. J.Schmidt, R.Mitzner. Wiss. L. Pad. Hochsch., 28, 105 (1984).
8. Б.И.Истомин, Б.Н.Баженов, Б.Л.Финкельштейн, Г.Д.Елисеева. Реакц. способн. орган. соедин., 17, 406 (1980).
9. E.F.Caldin, G.Long. J.Chem. Soc., 1954, 3737.
10. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Химия, Ленинград, 1967, 1977.
11. Б.Н.Баженов, Е.Д.Засухина, В.А.Баранский, И.А.Алиев. Ж. орг. химии, 21, 2354 (1985).
12. Б.Н.Баженов, В.А.Баранский, И.А.Алиев, там же, 21, 2348 (1985).
13. Б.И.Истомин, Б.Н.Баженов, Г.Д.Елисеева, Б.Л.Финкельштейн. Реакц. способн. орган. соедин., 16, 197 (1979).
14. Б.И.Истомин, Г.Д.Елисеева, Б.Л.Финкельштейн, там же, 15, 525 (1978).

- I5. D.J.Hure, W.P.Jencks. J.Am.Chem.Soc., 99, 451 (1977).
- I6. А.Н.Иванов, В.А.Козлов, Н.П.Каняев, Т.А.Липатова.
Изв. вузов. Химия и хим. технология, 21, 1594 (1978).
- I7. Б.Н.Баженов. УІ Респ. конференция молодых ученых-химиков (тезисы докл.), Таллин, 1985, с.28.
- I8. Б.Н.Баженов, Б.И.Истомин. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 26, 534 (1983).

УДК 531.1:547.835+545.33:661.721.4

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕ-
ТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА. У. ИС-
СЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ ИК-СПЕКТРОВ И КИНЕТИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ПРОИЗВОД-
НЫХ 6-ХЛОР-9-ГИДРАЗИНОАКРИДИНА

Т.И.Арсеньева, А.Н.Гайдукевич, Г.П.Казаков,
А.А.Кравченко, Е.Н.Свечникова

Харьковский государственный фармацевтический
институт, г. Харьков, Украинская ССР

Поступило 28 апреля 1987 г.

Исследованы ИК-спектры производных 6-хлор-9-гидразиноакридина. Установлена линейная корреляция частот симметричных и асимметричных валентных колебаний концевой аминогруппы с δ -константами Гаммета. Зависимость $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{ас}}$ - $f(\delta)$ -антибатна, зависимость $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{с}}$ - $f(\delta)$ -симбатна. Обсуждены аналогии этих закономерностей и зависимости кинетических и активационных параметров реакции ацилирования 6-хлор-9-гидразиноакридинов бензоилхлоридом от δ -констант Гаммета. Данные ИК-спектров гидразиноакридинов могут быть использованы для трактовки кинетических зависимостей.

В продолжение работ по изучению реакционной способности гетероциклических производных гидразина ¹⁻³ исследованы ИК-спектры производных 6-хлор-9-гидразиноак-

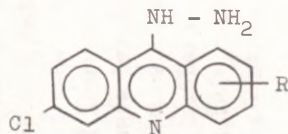
ридина (I-VIII) в хлороформе (табл. I). В спектрах идентифицируются полосы поглощения практически всех функциональных групп, входящих в состав исследуемых соединений.

Так, в области $3425-3410\text{ см}^{-1}$ находится полоса поглощения средней интенсивности, соответствующая $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}}$, в то время как $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ смещена до $3220-3180\text{ см}^{-1}$. Полоса валентных колебаний² вторичной аминогруппы для всей серии соединений постоянна по частоте; колебания δ_{NH_2} и δ_{NH} проявляются в виде перекрывающихся полос в области $1600-1670\text{ см}^{-1}$. В этой же области расположены полосы поглощения ароматического скелета, что приводит к существенному затруднению однозначной их интерпретации. Поглощение, соответствующее колебаниям алкоксильного фрагмента, отождествляется в спектрах растворов по характерным полосам в области $1280-1270\text{ см}^{-1}$ и $2850-2840\text{ см}^{-1}$.

Кинетические характеристики реакции ацилирования гидразиноакридинов (I-VIII) бензоилхлоридом приведены нами в предыдущей работе³.

Частоты симметричных и асимметричных валентных колебаний концевой аминогруппы, как и константы скорости реакции ацилирования при различных температурах, энергии и энтальпии активации, линейно коррелируются с σ -константами Гаммета (табл. 2). Обращают внимание различные знаки угловых коэффициентов корреляционных уравнений, связывающих $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} - f(\sigma)$, $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} - f(\sigma)$. Аналогичная зависимость была отмечена ранее и для гидразидов карбоновых кислот, в то время, как для ароматических аминов обе зависимости - симбатны⁵. Аналогия в ИК-спектрах гидразинов и гидразидов карбоновых кислот подтверждается сравнительными кинетическими данными реакции ацилирования производных 9-гидразиноакридина³ и гидразидов бензойной кислоты^{1,2}. Относительно невысокие коэффициенты корреляции для уравнений 1,3, однако, статистически значимы и заметно повышают свои значения (уравнения 2,4 соответственно) при исключении данных для 2-метокси-6-хлор-9-гидразиноак-

Таблица I. Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК-спектрах производных 6-хлор-9-гидразиноакридина в хлороформе, см⁻¹



	R	ν_{NH}	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}}$	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	δ_{NH_2}	δ_{NH}	$\nu_{\text{C} \cdots \text{C}}$
I.	H	3160	3418	3245	1570	1580	1590
II.	2-CH ₃	3170	3420	3230	1570	1580	1600
III.	4-CH ₃	3170	3420	3225	1570	(1570)	1590
IV.	2-OCH ₃	3170	3425	3240	1570	1580	1600
V.	4-OCH ₃	3170	3427	3180	1580	(1580)	1590
VI.	2-Cl	3170	3415	3260	1580	(1580)	1600
VII.	4-Cl	3160	3412	3250	1590	1570	1600
VIII.	2,3-CH ₃	3175	3425	3220	1570	(1570)	1590

Таблица 2. Корреляционные зависимости волновых чисел ИК-спектров, кинетических и активационных параметров производных 6-хлор-9-гидразинокридина от σ констант Гаммета

	Уравнение	r	s	n
1.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = (3420 \pm 127) + (-27,9 \pm 2,1) \sigma$	0,910	1,96	8
2.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = (3418 \pm 112) + (-26,9 \pm 1,8) \sigma$	0,941	1,82	7
3.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = (3238 \pm 21) + (135 \pm 2,1) \sigma$	0,930	8,23	8
4.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = (3235 \pm 19) + (141 \pm 1,9) \sigma$	0,98	5,37	7
5.	$\lg k^{298} = (-1,411 \pm 0,008) + (-1,278 \pm 0,017) \sigma$	0,994	0,071	6
6.	$\lg k^{308} = (-1,258 \pm 0,013) + (-1,123 \pm 0,077) \sigma$	0,963	0,028	6
7.	$\lg k^{318} = (-1,094 \pm 0,020) + (-1,009 \pm 0,024) \sigma$	0,990	0,016	6
8.	$\lg k^{328} = (-0,960 \pm 0,013) + (-0,987 \pm 0,019) \sigma$	0,995	0,010	6
9.	$\Delta H^\ddagger = (6,61 \pm 0,06) + (4,75 \pm 0,04) \sigma$	0,991	0,013	6
10.	$E_A = (6,78 \pm 0,09) + (4,40 \pm 0,03) \sigma$	0,990	0,015	6

Таблица 3. Корреляционные уравнения кинетических и активационных параметров производных 6-хлор-9-гидразиноакридина от их волновых чисел

	Уравнение	r	s	n
1. $\lg k^{298}$	$= (-135,6 \pm 2,9) + (3,925 \cdot 10^{-2} \pm 1,3 \cdot 10^{-3}) \sqrt[as]{\nu_{NH_2}}$	0,986	0,078	6
2. $\lg k^{298}$	$= (24,9 \pm 0,5) + (-8,131 \cdot 10^{-3} \pm 1,5 \cdot 10^{-4}) \sqrt[s]{\nu_{NH_2}}$	0,954	0,083	6
3. E_A	$= (456,4 \pm 9,9) + (-0,131 \pm 0,013) \sqrt[as]{\nu_{NH_2}}$	0,910	0,317	6
4. $\Delta H^\ddagger$	$= (492,6 \pm 9,9) + (-0,142 \pm 0,013) \sqrt[as]{\nu_{NH_2}}$	0,907	0,346	6
5. ΔG^{298}	$= (216,6 \pm 4,5) + (-0,0577 \pm 0,0061) \sqrt[as]{\nu_{NH_2}}$	0,968	0,089	6
6. E_A	$= (-87,2 \pm 2,0) + (2,90 \cdot 10^{-2} \pm 2,6 \cdot 10^{-3}) \sqrt[s]{\nu_{NH_2}}$	0,949	0,237	6
7. $\Delta H^\ddagger$	$= (-95,6 \pm 2,5) + (3,16 \cdot 10^{-2} \pm 2,8 \cdot 10^{-3}) \sqrt[s]{\nu_{NH_2}}$	0,984	0,248	6
8. ΔG^{298}	$= (-16,2 \pm 0,5) + (1,10 \cdot 10^{-2} \pm 6,8 \cdot 10^{-4}) \sqrt[s]{\nu_{NH_2}}$	0,912	0,147	6

ридина . Аномальное поведение 2-метокси-6-хлор-9-гидрази-
ноакридина, очевидно, связано с переносом заряда между
электронодонорной метоксигруппой и атомом хлора в положе-
нии 6 с включением π -электронной системы молекулы акри-
дина подобно производным 2-метокси-6-нитро-9-аминоакриди-
на⁶ .

Методами линейного регрессионного анализа исследо-
ваны зависимости кинетических и активационных параметров
реакции ацилирования от волновых чисел валентных коле-
баний аминогруппы (табл. 3). Полученные коэффициенты кор-
реляции уравнений I - 8 статистически значимы, несмотря
на существенный разброс величин r при одинаковой выборке.

Учитывая отсутствие b - констант Гаммета для про-
изводных гидразиноакридинов, рекомендуется использование
данных ИК-спектроскопии для трактовки кинетических зави-
симостей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, идентификация, контроль очистки производ-
ных 6-хлор-9-гидразиноакридинов описаны ранее³. ИК-спек-
тры растворов получены на двухлучевом ИК-спектрофотометре
Specord 75 - IR при концентрации $\sim 0,05$ моль/л в кюве-
тах с окошками из бромида калия толщиной $d = 0,427$ мм.
Корреляционный анализ проводился по известным формулам⁷
на микро ЭВМ "Электроника БЗ - 34" с использованием стан-
дартных алгоритмов.⁸

Литература.

1. Е.Н. Свечникова, А.Н. Гайдукевич, Е.Я. Левитин,
А.А. Кравченко, С.Г. Леонова, Е.В. Дынник. Реакц. спо-
собн. орган. соедин., т. 21, вып. 1(73), 84 (1984).
2. Е.Н. Свечникова, А.Н. Гайдукевич, Е.В. Дынник, С.Г. Ле-
онова. Реакц. способн. орган. соедин., т. 21, вып. 3(75),
255 (1984).

3. А.Н. Гайдукевич, Е.Н. Свечникова, Г.П. Казаков, В.В. Пинчук, Е.Я. Левитин. Реакц. способн. орган. соедин., т. 21, вып. 3(75), 295 (1984).
4. Е.В. Титов, Л.М. Литвиненко, Н.А. Измайлов. Укр. хим. ж., т. 27, № 1, 87 (1961).
5. Е.В. Титов, А.П. Греков, В.И. Рыбаченко, В.В. Шевченко. ТЭХ, т. 4, вып. 6, 742 (1968).
6. В.П. Максимец, А.К. Сухомлинов. ХГС, № 5, 739 (1965).
7. Е.Н. Львовский. Статистические методы построения эмпирических формул. - М.: Высшая школа, 1982. - 224 с.
8. А.Н. Цветков, В.А. Епанечников. Прикладные программы для микро-ЭВМ "Электроника БЗ-34", "Электроника МК-56", "Электроника МК-54". - М.: Финансы и статистика, 1984. - 175 с.

УДК 541.127

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ NADH ОДНОЭЛЕКТРОННЫМИ АКЦЕПТОРАМИ

Н.К. Ченас, Ю.Ю. Канапенене, Ю.Ю. Кулис

Институт биохимии АН Литовской ССР, Вильнюс

Поступило 11 мая 1987 г.

При окислении восстановленного никотинамидадениндинуклеотида (NADH) феррицианидом и хинойдными радикалами восстановленные акцепторы электрона ингибируют реакцию, восстанавливая NADH^{+} . Потенциал редокс пары $\text{NADH}^{+}/\text{NADH}$, рассчитанный по скорости реакции с ферри/ферроцианидом составляет 966 мВ, а использование хинойдных акцепторов дает заниженные значения. Обсуждается возможность переноса водорода в ходе окисления NADH хинойдными радикалами.

Для описания реакций окисления восстановленного никотинамидадениндинуклеотида (NADH) – кофактора дегидрогеназ и его аналогов флавинами и хинойдными соединениями применяются схемы одно- или многостадийного ($e^{-}, \text{H}^{+}, e^{-}$ или $\text{H}^{\bullet}, e^{-}$) переноса гидрид-иона I-II . Использование той или иной схемы основано на различной оценке потенциала одноэлектронного окисления дигидропиридинов и скорости переноса протона к акцептору III-II , которая весьма затруднена ввиду нестабильности катион-радикалов дигидропиридинов. Ценную информацию об энергетике одноэлектронных процессов дает использование одноэлектронных акцепторов – неорганических комплексов и свободных радикалов II-IV . Ингибирование реакций восстановленным низкопотенциальным акцептором, обратно восстанавливающим катион-радикал дигидропиридина, указывает на перенос электрона в скорость определяющей стадии IV . Однако вопрос о возможности переноса водорода на акцептор в ходе одноэлектронного окисления изучен недостаточно.

Цель настоящей работы – изучение кинетики окисления

NADH феррицианидом и хинойдными радикалами, способными присоединять протон в ходе восстановления, и ингибирования реакций восстановленными формами этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

NADH (Reanal, ВНР), тетрациано-*p*-хинодиметан (ТЦХМ) (Chemapol, СССР), *N,N,N',N'*-тетраметил-*p*-фенилендиамин (ТМФД) (BDH Chemicals Ltd., Великобритания) использовали без дополнительной очистки. Литиевую соль ТЦХМ⁻ синтезировали по методу Мельби¹⁵, перхлорат ТМФД⁺ - по методу Михаэлиса¹⁶. Ферри- и ферроцианид калия (хч) дважды перекристаллизовывали из воды. Кинетические измерения проводили спектрофотометрически с использованием спектрофотометра Specord UV - VIS (ГДР) при 25±0,1 °C в анаэробных условиях^{6,11}. Концентрация ТЦХМ⁻ и ТМФД⁺ составляла 15-70 мкМ, а феррицианида - 150-500 мкМ. NADH находился в 10-30 кратном избытке. В расчетах использовали $\Delta\epsilon_{570} = 11 \text{ мм}^{-1}\text{см}^{-1}$ (ТМФД⁺), и $\Delta\epsilon_{730} = 10,8 \text{ мм}^{-1}\text{см}^{-1}$ (ТЦХМ⁻). Измерения проводили в 0,1 М К-фосфат-цитратных буферных растворах с pH 7,0 и 5,0, содержащих 1 мМ ЭДТА. В работе с ТЦХМ⁻ использовали 0,1 М Li-фосфат-цитратные буферные растворы. Статистическую обработку данных проводили на ЭВМ Д 3 28.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При окислении NADH феррицианидом реакция протекает по первому порядку вплоть до степени превращения феррицианида на 85-90 %. Рассчитанные константы скорости псевдопервого порядка пропорциональны концентрациям NADH, а начальная скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов. Все это показывает, что окисление NADH феррицианидом протекает как реакция второго порядка. При наличии миллимолярных концентраций продукта реакции - ферроцианида скорость реакции заметно уменьшается (Рис. 1).

Окисление NADH свободными радикалами ТМФД⁺ и ТЦХМ⁻ также протекает как бимолекулярная реакция, поскольку начальная скорость пропорциональна концентрациям реагентов, однако при сравнительно небольшой степени превращения окислит-

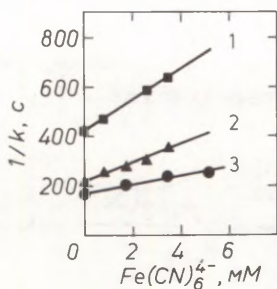


Рис. 1. Влияние ферроцианида на скорость окисления NADH феррицианидом при pH 7,0. Концентрация NADH 1,95 мМ (1), 3,5 мМ (2), 5,2 мМ (3).

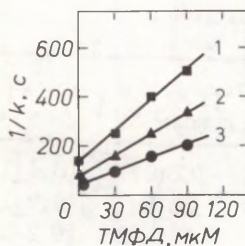
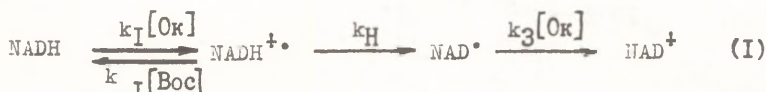


Рис. 2. Влияние ТМФД на скорость окисления NADH ТМФД⁺ при pH 7,0. Концентрация NADH 0,3 мМ (1), 0,5 мМ (2), 0,75 мМ (3).

еля наблюдается отклонение от линейности в координатах $\ln A - t$. Это обусловлено ингибированием реакции восстановленной формой акцептора, поскольку добавление в среду 10-90 мкМ

ТМФД значительно уменьшает скорость восстановления ТМФД⁺. (Рис. 2). Константа скорости псевдопервого порядка восстановления ТЦХМ⁻ уменьшается дважды при наличии 10-12 мкМ (рН 7,0) и 25-30 мкМ (рН 5,0) ТЦХМ⁻, образовавшегося *in situ*.

Приведенные данные показывают, что реакцию окисления NADH одноэлектронными акцепторами можно описать при помощи схемы Брюса и сотр.¹⁴:



Ввиду большой экзотермичности окисления NAD⁺ окислительная константа равна $k_I k_H / (k_H + k_{-I}[\text{Вос}])$. В таблице приведены k_I , полученные экстраполяцией констант скорости к нулевым концентрациям продукта, а также соотношения k_I/k_{-I} , рассчитанные с использованием $k_H = 1,2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ для свободного NADH⁺.¹²

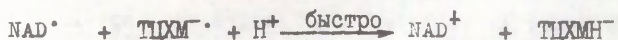
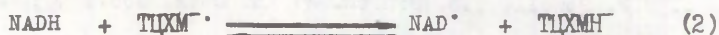
ТАБЛИЦА. Кинетические параметры окисления NADH одноэлектронными акцепторами.

Редокс пара	рН	E ^I , мВ	k _I , л.моль ⁻¹ с ⁻¹	k _I /k _{-I}
ферри/ферроцианид	7,0	430	1,2±0,1	(8,1±1,6)·10 ⁻¹⁰
ТМФД ⁺ /ТМФД	7,0	270 ¹⁷	25±5	(9,7±1,1)·10 ⁻¹¹
ТМФД ⁺ /ТМФДН ⁺	5,0	357	37±2,8	(9,2±2,5)·10 ⁻¹¹
ТЦХМ ⁻ /ТЦХМН ⁻	7,0	110 ⁶	4±1,2	(2,5±0,6)·10 ⁻¹²
ТЦХМ ⁻ /ТЦХМН ⁻	5,0	228	20,3±4,5	(5,7±1,8)·10 ⁻¹¹

Увеличение k_I хинойдных акцепторов при рН 5,0 связано с увеличением потенциала одноэлектронного восстановления (E^I) из-за переноса протона в ходе восстановления (pK_a ТМФДН⁺ = 6,5¹⁷, pK_a ТЦХМН⁻ ≈ 7,2⁶).

Соотношение k_I/k_{-I} , являющееся константой равновесия редокс реакции, позволяет рассчитать потенциал одноэлектро-

ного окисления NADH. По данным реакции с ферри/ферроцианидом (таблица) потенциал пары $\text{NADH}^{+ \cdot} / \text{NADH}$ составляет 966 ± 6 мВ, что близко к потенциалу, рассчитанному по данным окисления NADH ферриценами — $1030\text{--}930$ мВ¹². В то же время использование хинойдных акцепторов дает более низкие потенциалы — 792 ± 6 и 831 ± 9 мВ (ТЦХМ⁻, pH 7,0 и 5,0), 861 ± 3 и 952 ± 7 мВ (ТМФД^{+ \cdot}, pH 7,0 и 5,0), что указывает на некоторое отличие механизма окисления. Не исключено, что реакция частично протекает с переносом атома водорода в лимитирующей стадии, где ингибирования продуктом не происходит¹⁴:



Другой возможной причиной является образование в ходе реакции комплекса переноса заряда, в котором диссоциация $\text{NADH}^{+ \cdot}$ протекает быстрее или происходит перенос протона к акцептору. На возможность образования комплекса указывает большая отрицательная энтропия активации окисления NADH ТМФД^{+ \cdot}, близка к $\Delta S^\ddagger$ п-хинонов¹¹, для которых характерно образование комплексов переноса заряда при окислении дигидропиридинов⁸.

Известно, что реакционность хинойдных радикалов по отношению к NADH близка к реакционности п-хинонов со сходными потенциалами одноэлектронного восстановления¹¹. Несмотря на образование бирадикальных комплексов переноса заряда при окислении дигидропиридинов хинонами^{8,9}, а также на характер изменения кинетического изотопного эффекта, не объясняемого в рамках одностадийного переноса гидрида^{8,9,11}, большая эндотермичность одноэлектронного окисления дигидропиридинов явилась веским аргументом против многостадийного переноса гидрид-иона^{7,10,12}. Приведенные данные показывают, что в ходе одноэлектронного окисления NADH хинойными радикалами возможен частичный перенос протона или атома водорода в лимитирующей стадии, что может существенно уменьшить эндотермичность процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. C.H. Suelter, D.E. Metzler. Biochim. Biophys. Acta, 44, 23 (1960).
2. D.J. Porter, G. Blankenhorn, L.L. Ingraham. Biochem. Biophys. Res. Comm., 52, 447 (1973).
3. F.M. Martens, J.W. Verhoeven, R.A. Gase, U.K. Pandit, T.J. de Boer. Tetrahedron, 34, 443 (1978).
4. M.F. Powell, T.C. Bruice. J. Am. Chem. Soc., 105, 2041 (1983).
5. P.J. Hore, A. Volbeda, K. Dijkstra, H. Kaptein. Ibid., 104, 6262 (1982).
6. N.K. Čėnas, J.J. Kanapiėnienė, J.J. Kulys. Biochim. Biophys. Acta, 767, 108 (1984).
7. B.W. Carlson, L.L. Miller. J. Am. Chem. Soc., 107, 479 (1985).
8. S. Fukuzumi, N. Nishizawa, T. Tanaka. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 371 (1985).
9. S. Fukuzumi, N. Nishizawa, T. Tanaka. Tetrahedron, 42, 1021 (1986).
10. J.W. Verhoeven, W. van Gerresheim, F.M. Martens, S.M. van der Kerk. Ibid., 42, 975 (1986).
11. H.K. Чėнас, D.D. Канапенене, D.D. Кулис. Реакц. способность орг. соед., 23, 329 (1986).
12. B.W. Carlson, L.L. Miller, P. Neta, J. Grodkowski. J. Am. Chem. Soc., 106, 7233 (1984).
13. J. Grodkowski, P. Neta, B.W. Carlson, L.L. Miller. J. Phys. Chem., 87, 3135 (1983).
14. M.F. Powell, J.C. Wu, T.C. Bruice. J. Am. Chem. Soc., 106, 3850 (1984).
15. L.R. Melby. Can. J. Chem., 43, 1446 (1965).
16. L. Michaelis, S. Granick. J. Am. Chem. Soc., 65, 147 (1943).
17. R.C. Prince, S.J.G. Linkletter, P.L. Dutton. Biochim. Biophys. Acta, 635, 132 (1981).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ И СПЕКТ-
РАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 3,3-ДИФЕНИЛ-1-АРИЛТИОФТАЛИЛИЕ-
ВЫХ ИОНОВ

Д.А.Опарин, В.А.Шалыгина

Институт биохимии АН БССР, Гродно, 230009

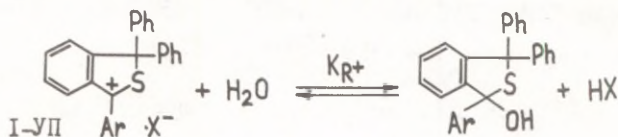
Поступило 20 мая 1987 г.

Изучены электронные спектры и кислотно-основные превращения серии 3,3-дифенил-1-арилтиофталилиевых ионов $[Ar = C_6H_5, p,m-CH_3C_6H_4, p-CH_3OC_6H_4, m-FC_6H_4, p-(CH_3)_2NC_6H_4, p-(C_2H_5)_2NC_6H_4]$. Обсуждается влияние гетероатома, заместителей в ариле и в положении 3 на их устойчивость и спектральные характеристики.

Изучение влияния структурных факторов на устойчивость и реакционную способность карбениевых ионов - промежуточных продуктов разнообразных химических превращений имеет важное значение для понимания механизмов этих превращений и способствует сознательному управлению ими. В этом отношении весьма удобными объектами исследования являются устойчивые аннелированные пятичленные гетерокарбениевые ионы с одним гетероатомом (ионы фталилия, тиофталилия, изоиндолия). Однако, к настоящему времени только для ионов фталилия достаточно полно изучено и количественно охарактеризовано влияние различных элементов структуры на стабильность катионов ¹. В случае сернистых аналогов фталилиевых ионов имеются данные лишь о влиянии заместителей в положении ¹ на устойчивость 3,3-диметил-1-арилтиофталилиевых ионов ^{2,3}.

С целью получения более подробной информации о влиянии природы гетероатома и характера заместителей у C_1 и C_3 гетерокольца на устойчивость тиофталилиевых ионов в настоящей

работе спектрофотометрически изучены кислотно-основные превращения серии 3,3-дифенил-1-арилтиофталииевых ионов (I-УП). Константы равновесия между тиофталииевыми ионами и отвечающими им карбинольными основаниями были использованы в качестве количественной характеристики устойчивости катионов.



Ar=C₆H₅ (I), 4-CH₃C₆H₄ (II), 4-CH₃OC₆H₄ (III), 4-(CH₃)₂NC₆H₄ (IV), 4-(C₂H₅)₂NC₆H₄ (V), 3-CH₃C₆H₄ (VI), 3-FC₆H₄ (VII); X=ClO₄.

При анализе констант кислотно-основного равновесия (табл. I) обращают на себя внимание три обстоятельства. Во-первых, как и в случае 3,3-диметил-1-арилтиофталииевых ионов и их кислородных аналогов замена кислорода серой приводит к стабилизации катионов, однако аддитивность вклада при этом не соблюдается. Например, если для 3,3-диметилзамещенных ионов с Ar=C₆H₅ $\Delta \text{pK}_{\text{R}^+} = \text{pK}_{\text{R}^+}(\text{S}) - \text{pK}_{\text{R}^+}(\text{O})$ составляет 1,05 лог. ед., то в случае 3,3-дифенилзамещенных ионов $\Delta \text{pK}_{\text{R}^+} = 0,59$. Во-вторых, заместители при карбениевом центре и гетероатом по своему влиянию на стабильность катионов находятся в конкурентных взаимоотношениях: рост электронодонорных свойств заместителей нивелирует стабилизирующий эффект гетероатома. Наконец, в-третьих, сопоставление устойчивости 3,3-дифенил- и 3,3-диметилзамещенных тиофталииевых ионов показывает, что замена метильных групп фенильными понижает устойчивость катионов независимо от природы 1-ариллов в среднем на 2,4 лог. ед. Аналогичный эффект наблюдается и в случае ионов фталилия, однако он менее выражен ($\Delta \text{pK}_{\text{R}^+}^{\text{ср.}} = 1,9$)⁴, что свидетельствует о большей электронной проводимости серы в сравнении с кислородом.

Логарифмы констант равновесия в изучаемой серии коррелируют с σ^+ -константами Брауна-Окамото (рисунок).

Сопоставление реакционных констант для серий 3,3-дифенил-

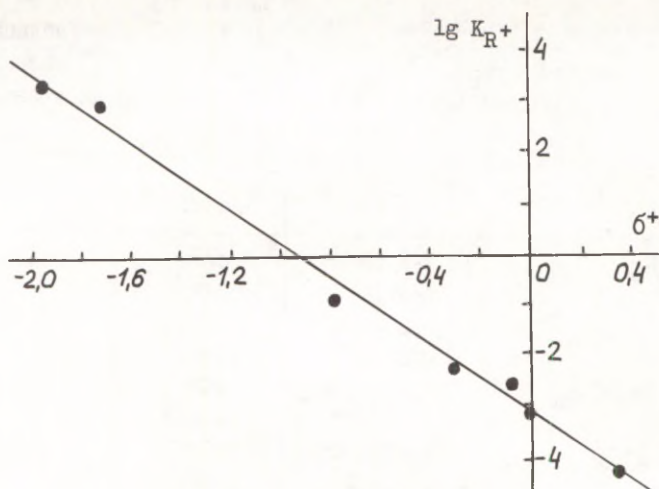
Таблица I

Значения pK_R^+ , $\lambda_{\text{макс.}}$ и ϵ для серии 3,3-дифенил-
-I-арилтиофталииевых ионов и их кислородных анало-
гов (в скобках)

Ar	pK_R^+	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$	$\epsilon \cdot 10^{-4},$ л. моль ⁻¹ см ⁻¹
C_6H_5	-3,15 ⁵ (-3,74) ⁶	375 ⁵ (347) ⁶	1,95 ⁵
4- $CH_3C_6H_4$	-2,18±0,02 (-2,74) ⁴	397 (376) ⁴	2,35
4- $CH_3OC_6H_4$	-0,83±0,02 (-1,06) ⁴	468 (414) ⁴	3,05
4-(CH_3) ₂ NC ₆ H ₄	+3,07±0,05 (+2,98) ⁷ +3,05±0,07* (+3,17)* ⁷	567 (509) ⁷	3,79
4-(C_2H_5) ₂ NC ₆ H ₄	+3,39±0,05 (+3,33) ⁷ +4,25±0,03* (+4,40)* ⁷	569 (511) ⁷	4,10
3- $CH_3C_6H_4$	-2,52±0,06 (-3,21) ⁴	376 (350) ⁴	2,15
3- FC_6H_4	-4,33±0,08 (-)	368 (-)	2,09

* Величины pK_a диалкиламиногрупп в I-ариле.

($\rho = 3,44 \pm 0,14$) и 3,3-диметил-I-арилтиофталииевых ($\rho = 3,25 \pm 0,12$)³ ионов показывает, что различия между ними не достоверны. Таким образом, чувствительность тиофталииевых ионов к влиянию заместителей в положении I гетерокольца не зависит от природы заместителей у C_3 . Аналогичная закономерность имеет место и в случае кислородных аналогов: для ионов 3,3-диметил-I-арилфталиия $\rho = 3,62 \pm 0,10$, для 3,3-дифенил-I-арилфталиия - $\rho = 3,74 \pm 0,12$ ⁴. В то же время важно отметить, что больший вклад серы в стабилизацию рассматриваемых циклических гетерокарбениевых ионов приводит к уменьшению в I, I



Зависимость $\lg K_{R^+} = f(\sigma^+)$
 $(\rho = 3,44 \pm 0,14, \lg K_{R^+}^\circ = 3,12 \pm 0,30, r = 0,996, n = 7).$

раза чувствительности тифталиевых ионов к влиянию заместителей у C_I по сравнению со фталиевыми ионами.

В случае катионов IV и V, содержащих в I-ариле диалкиламногруппы, в интервале pH 3,1-4,5 устанавливается равновесие не только между карбокатионами R^+ и карбинольными основаниями RON , но и между основанием RON и оксиаммониевыми ионами HR^+ON : $R^+ + H_2O \rightleftharpoons RON + H^+ \rightleftharpoons HR^+ON$. Рассчитанные по методике ⁶ величины pK_a $NAIk_2$ -групп представлены в табл. I.

Анализ значений pK_a показывает, что замена метилов при азоте этилами существенно увеличивает стабильность аммониевых ионов, что приводит к изменению соотношения между ионизированными формами в пользу последних (с 49 до 88%). Заслуживает внимания тот факт, что вклад в pK_a при этом не зависит от характера заместителей у $C_{3,6}$ и природы гетероатома и составляет в среднем 1,24 лог.ед. ^{3,6}.

Переход от фталиевых ионов к тифталиевым сопровождается наряду со стабилизацией карбокатионов, в отличие от 3,3-диметилзамещенных ионов ³, незначительной дестабилизацией аммониевых ионов.

Наконец, следует отметить, что заместители в положении 3, несмотря на отдаленность от атома азота, оказывают существенное влияние на стабильность аммониевых ионов: замена метилов фенилами приводит к уменьшению их устойчивости. Этот эффект не зависит от природы алкильных групп при азоте и составляет для тифталииевых ионов $\sim 1,6$ лог.ед. (см. табл. I и ³), а для фталииевых ионов $\sim 1,3$ лог.ед. ⁷.

Тифталииевые ионы I-УП поглощают в видимой области спектра (табл. I). Положение длинноволнового максимума определяется характером заместителей у C₁ и C₃, а также природой гетероатома, однако, степень вклада этих структурных фрагментов в общую хромофорную систему не одинакова. Наибольшее влияние оказывает природа заместителей при карбониевом центре иона: длинноволновая полоса поглощения батохромно смещается с увеличением электронодонорности заместителей в пароположении I-арила. Так, при замене $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ на $\text{Ar}=4-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ $\Delta\lambda$ составляет 192 нм. Аналогичный эффект наблюдается и в серии 3,3-диметил-I-арилтифталииевых ионов ($\Delta\lambda=194$ нм) ³. В то же время в случае кислородных аналогов - ионов фталилия - влияние электронодонорных заместителей проявляется в меньшей степени ($\Delta\lambda_{\text{ср.}}=156$ нм) ^{3,4,9}. Следует отметить, что в исследуемой серии тифталииевых ионов волновые числа, отвечающие $\lambda_{\text{макс.}}$, коррелируют с σ^+ -константами пара-заместителей в I-ариле [$\rho=(4,90\pm 0,51)\cdot 10^3$, $r=0,984$, $n=5$].

Переход от 3,3-диметилзамещенных ³ к 3,3-дифенилзамещенным тифталииевым ионам как и в случае кислородных аналогов ^{3,4} вызывает батохромное смещение $\lambda_{\text{макс.}}$ в среднем на 13 нм.

Замена в пятичленном цикле кислорода серой также приводит к батохромному сдвигу длинноволнового максимума поглощения, причем для 3,3-дифенилзамещенных катионов ($\Delta\lambda \sim 41$ нм) эффект гетероатома более выражен в сравнении с 3,3-диметилзамещенными катионами ($\Delta\lambda \sim 31$ нм) ³.

В рассматриваемой серии тифталииевых ионов с увеличением электронодонорности заместителей в I-ариле происходит и увеличение интенсивности длинноволнового максимума поглощения (табл. I). При этом обнаружена удовлетворительная линей-

ная зависимость между величинами светопоглощения и электрофильными константами заместителей независимо от положения последних в ариле $[\rho = (-1,05 \pm 0,08) \cdot 10^4, r = 0,989, n = 6]$.

Экспериментальная часть

Электронные спектры получены на спектрофотометре **Specord UV-Vis** в HCOOH при 18°C . Методика определения величин pK_R^+ приведена в работе ⁹. В случае перхлоратов П, Ш, У, УП использовали растворы муравьиной кислоты, а в случае перхлоратов IV и V — 0,1 М цитратные буферные растворы ¹⁰. Значения H_R для растворов HCOOH взяты из работы ¹¹. Экспериментальные данные обработаны по методу наименьших квадратов.

Перхлораты 3,3-дифенил-1-арилтиофталлида (П, Ш, У, УП) получены магнийорганическим синтезом из 6,5 ммоль дифенилтиофталлида ⁵ и соответствующих арилмагнийбромидов. Реакцию проводили в среде безводного ТГФ в атмосфере азота при 3-кратном избытке реактива Гриньяра. Реакционную смесь разлагали разбавленной (1:4) соляной кислотой (при синтезе перхлората У использовали насыщенный раствор NH_4Cl), обрабатывали эфиром. После удаления растворителя маслообразные продукты реакции растворяли в 10 мл ледяной уксусной кислоты (П, Ш, У, УП) или 50 мл эфира (У) и добавляли 2 мл 57 %-ной HClO_4 . Об-

Таблица 2

Характеристика перхлоратов

№ соли	Выход, %	Т.пл. $^\circ\text{C}$	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
			C	H	Cl	S		C	H	Cl	S
П	18	165-8	67,8	4,4	7,2	6,4	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ClO}_4\text{S}$	68,0	4,4	7,4	6,7
Ш	45	182-5	65,4	4,4	7,0	6,2	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ClO}_5\text{S}$	65,8	4,3	7,2	6,5
У	47	215-7	67,3	5,5	6,3	5,9	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{ClNO}_4\text{S}$	67,5	5,3	6,6	6,0
УI	21	150-2	67,7	4,6	7,3	6,5	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ClO}_4\text{S}$	68,0	4,4	7,4	6,7
УП	17	176-7	64,6	4,0	7,2	6,6	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{FCIO}_4\text{S}$	64,9	3,8	7,4	6,7

разовавшиеся при длительном стоянии кристаллические перхлораты отфильтровывали и дважды перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа перхлоратов П,Ш,У-УП приведены в табл.2.

Синтез перхлората IV описан ранее ¹².

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Опарин Д.А., Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А., ХГС, 1986, № 10, с.1299-1309.
2. Опарин Д.А., Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А., ЖОрХ, 1976, т.12, в.12, с.2616-2620.
3. Опарин Д.А., Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А., ЖОрХ, 1979, т.15, в.5, с.1050-1059.
4. Опарин Д.А., Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А., ЖОрХ, 1981, т.17, в.10, с.2221-2225.
5. Соловейчик И.П., Мелентьева Т.Г., Опарин Д.А., Павлова Л.А., ЖОрХ, 1974, т.10, в.3, с.611-615.
6. Павлова Л.А., Самарцева И.В., ЖОрХ, 1966, т.2, в.10, с.1785-1790.
7. Опарин Д.А., Заводник И.Б., Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А., Реакц. способн. орг. соедин., 1980, т.17, в.1(61), с.109-113.
8. Павлова Л.А., Синев В.В., Гинзбург О.Ф., Реакц. способн. орг. соедин., 1977, т.14, в.2(50), с.211-217.
9. Опарин Д.А., Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А., ХГС, 1985, № 6, с.742-746.
10. Лурье Ю.Ю., Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979, с.306.
11. Stewart R., Mathews T., *Canad. J. Chem.*, 1960, v.38, p.602.
12. Опарин Д.А., Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А., ЖОрХ, 1982, т.18, в.12, с.2625-2626.

РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДОВЫХ КИСЛОТ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ
РЕАГЕНТАМИ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЦИКЛИЧЕСКИХ ИМИДОИХЛОРИДОВ С АРИЛАМИНАМИ В
АЦЕТОНИТРИЛЕ

Л.П.Дрижд, В.А.Михайлов, А.В.Скрыпка, В.А.Савёлова

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР,
г.Донецк, 340114

Поступило 25 мая 1987 г.

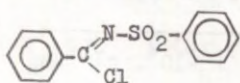
Для взаимодействия цианурхлорида и ψ -сахаринхлорида с ариламинами в ацетонитриле (25°C) характерен первый порядок по каждому из реагентов. Величина ρ -Гаммета по структуре амина для исследуемых процессов ($\rho = -3.4$) ближе всего к аналогичным параметрам для ранее изученных реакций нуклеофильного ароматического замещения в активированных галогенбензолах.

Ранее¹⁻³ было показано, что взаимодействие N-замещенных бензимидоилхлоридов $R^1C_6H_4C(Cl)=NR^2$ с ариламинами в протоинертных средах протекает по различным механизмам. Так, в случае электронодонорных заместителей при атоме азота R^2 наблюдается путь с предварительной ионизацией субстрата, особенности которого на примере аминолиза N-метилбензимидоилхлорида рассмотрены в². Для реакций ариламинолиза N-фенилсульфонилбензимидоилхлорида $C_6H_5C(Cl)=NSO_2C_6H_5$ (I), содержащего электроноакцепторный заместитель при атоме азота, в качестве наиболее вероятного предложен механизм присоединения-отщепления через тетраэдрический промежуточный продукт, распад которого происходит в скорость лимитирующей стадии³.

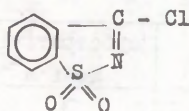
В настоящей работе нами изучена кинетика взаимодействия ψ -сахаринхлорида (II) и цианурхлорида (III) с ариламинами R^3ArNH_2 ($R^3 = 3-NO_2-4-CH_3$; $3-NO_2$; $3-NO_2-4-Br$; $3-NO_2-5-COOCH_3$; $3,5-(NO_2)_2$ в ацетонитриле (25°C). Соединение II можно рас-

смагивать в качестве циклического аналога N-фенилсульфонил-бензимидазилхлорида, однако, в отличие от последнего сведения о механизме реакции II с нуклеофильными агентами в литературе отсутствуют. Цианурхлорид является гетероароматическим имидазилгалогенидом, реакции которого с ариламинами представляют большой практический интерес, поскольку лежат в основе получения промежуточных продуктов для красителей, гербицидов, термостойких полимеров и т.д.

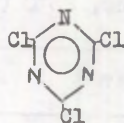
В литературе имеется ряд публикаций, посвященных изучению скорости взаимодействия цианурхлорида с нуклеофильными реагентами⁴⁻⁷. Реакция с ароматическими аминами была изучена⁴ в бензоле, причем, установлено, что кроме бимолекулярного маршрута она включает каталитические пути, связанные с участием второй молекулы амина и выделяющегося хлористого водорода. Данные о реакционной способности других имидазилгалогенидов по отношению к ариламины в бензоле отсутствуют. Руководствуясь тем, что в полярных средах бимолекулярные механизмы реализуются в неосложненном катализом и автокатализом виде, а доказательство ионизационных механизмов является более простой задачей, чем в неполярных средах^{1,2}, мы исследовали арилиминолиз имидазилхлоридов II и III в ацетонитриле. При этом мы преследовали цель сравнить механизмы замещения в циклических (II и III) и ациклическом I³ имидазилхлоридах.



I

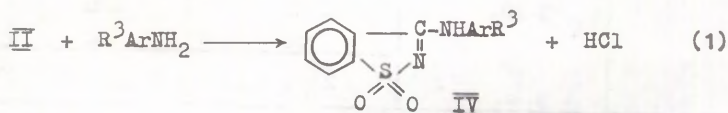


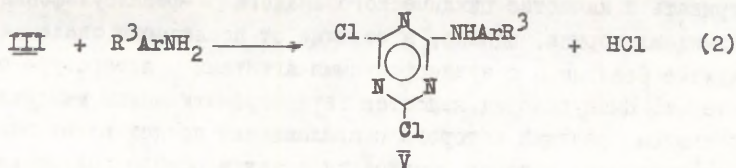
II



III

Имидазилхлорид I реагирует с ариламины в протоинертных средах количественно с образованием соответствующих амидинов³. Было установлено, что соединения II, III в ацетонитриле с изученными аминами также дают количественно и необратимо соответствующие аминопроизводные IV, V:





Контроль за ходом процессов (I,2) осуществляли двумя методами: а) спектрофотометрически по убыли окрашенных аминной; б) кондуктометрически по накоплению в растворе хлористого водорода. В условиях псевдомномолекулярности (для спектральных измерений $[\text{II}], [\text{III}] \gg [\text{R}^3\text{ArNH}_2]$, для кондуктометрических измерений $[\text{R}^3\text{ArNH}_2] \gg [\text{I}], [\text{III}]$) наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка k_{H}^{I} остаются постоянными по ходу процесса и линейно зависят от концентрации реагента, находящегося в избытке. Их значения для различных концентрационных условий приведены в табл. I,2. Здесь же даны и рассчитанные из линейных зависимостей " $k_{\text{H}}^{\text{I}} - [\text{I}], [\text{II}]$ " константы скорости второго порядка k_{H}^{II} .

Таблица I

Константы скорости псевдопервого k_{H}^{I} (с^{-1}) и второго k_{H}^{II} ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) порядков реакций ψ -сахаринхлорида (II) и пиаурхлорида (III) с ариламинами (H_2NArR^3) в ацетонитриле, 25°C (спектрофотометрические измерения).

Субстрат	R^3	$[\text{субстрат}] \cdot 10^2, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$k_{\text{H}}^{\text{I}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
I	2	3	4
II	3-NO ₂ -4-CH ₃	0.526	64.7
		0.530	89.6
		1.91	254
		3.21	465
	$k_{\text{H}}^{\text{II}} = 1.43 \pm 0.20$		
	3-NO ₂	3.21	126
		9.89	342
	$k_{\text{H}}^{\text{II}} = (3.69 \pm 0.23) \cdot 10^{-1}$		

Продолжение табл. I

I	2	3	4
	3-NO ₂ -4-Br	1.91	8.88
		3.00	14.9
		5.60	40.0
		10.7	47.4
		22.7	109
	$k_{\text{H}}^{\text{II}} = (4.88 \pm 0.50) \cdot 10^{-2}$		
	3-NO ₂ -5-COOCH ₃	3.21	9.21
		5.60	18.0
		9.89	26.1
		10.7	38.0
		$k_{\text{H}}^{\text{II}} = (3.07 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	
	3,5-(NO ₂) ₂	5.60	0.739
		10.7	1.53
		22.7	3.02
		$k_{\text{H}}^{\text{II}} = (1.36 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	
III	3-NO ₂ -4-CH ₃	0.28	26.0
		0.55	50.5
		1.11	91.4
		2.22	225
		$k_{\text{H}}^{\text{II}} = (7.79 \pm 0.46) \cdot 10^{-1}$	
	3-NO ₂	0.188	4.05
		0.375	7.71
		0.750	14.9
		1.20	25.8
		1.50	32.1
		3.00	63.0
		$k_{\text{H}}^{\text{II}} = (2.11 \pm 0.11) \cdot 10^{-1}$	

Продолжение табл. I

I	2	3	4
	$3\text{-NO}_2\text{-5-COOCH}_3$	0.375	0.83
		0.750	1.64
		1.50	3.33
		2.40	5.25
		3.00	6.14
		$k_{\text{H}}^{\text{II}} = (2.06 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$	
	$3,5\text{-(NO}_2)_2$	1.28	0.12
		2.04	0.18
		2.56	0.22
		4.10	0.35
		5.11	0.42
		$k_{\text{H}}^{\text{II}} = (7.94 \pm 0.10) \cdot 10^{-4}$	

Таблица 2

Константы скорости псевдопервого k_{H}^{I} (с^{-1}) и второго k_{H}^{II} ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) порядков реакций ψ -сахаринхлорида (II) и цианурхлорида (III) с ариламинами (H_2NArR^3) в ацетонитриле, 25°C (кондуктометрические измерения).

Субстрат	R^3	$[\text{Нуклеофил}] \cdot 10^2, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$k_{\text{H}}^{\text{I}} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$
III	$3\text{-NO}_2\text{-4-CH}_3$	0.125	1.75
		0.250	3.10
		0.500	4.92
		1.00	8.19
		2.00	17.5
		2.60	19.9
		$k_{\text{H}}^{\text{II}} = (7.53 \pm 0.37) \cdot 10^{-1}$	
II	3-NO_2	4.73	18.3
		4.73	16.8
		$k_{\text{H}}^{\text{II}} = (3.70 \pm 0.20) \cdot 10^{-1}$	

Прекрасное совпадение констант k_{H}^{II} , полученных при обращении псевдомолекулярных условий кинетических измерений с использованием различных методик наблюдения за скоростью, свидетельствует об отсутствии параллельных маршрутов, обусловленных каталитическим действием молекул реагентов.

Можно было предположить, что в условиях кондуктометрических измерений (большой избыток амина по сравнению с III) может с соизмеримой скоростью протекать последовательный процесс замещения галогена в продукте V . Исследование скорости аминолиза заведомо выделенного продукта V с ариламином показывает, что его можно пренебречь по сравнению со скоростью замещения первого атома хлора в III . Это согласуется с ранее полученными данными⁶ по реакционной способности цианурхлорида и дихлортриазиновых производных, аналогичных V , по отношению к другим нуклеофильным реагентам.

Константы скорости бимолекулярного взаимодействия соединений II и III с ариламином (R^3ArNH_2) описываются уравнением Гаммета:

$$\text{(II)} \quad \lg k_{\text{H}}^{\text{II}} = (1.74 \pm 0.07) - (3.38 \pm 0.07) \sum \sigma_{\text{R}}^3 \quad (3)$$

$$s_0 = 0.050; \quad r = 0.999; \quad N = 4.$$

$$\text{(III)} \quad \lg k_{\text{H}}^{\text{III}} = (1.99 \pm 0.07) - (3.43 \pm 0.07) \sum \sigma_{\text{R}}^3 \quad (4)$$

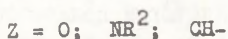
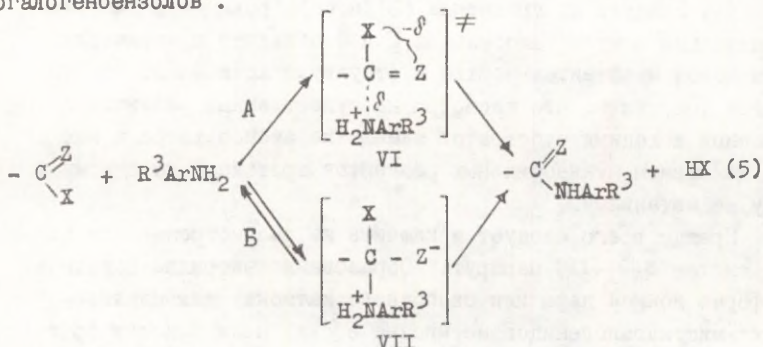
$$s_0 = 0.050; \quad r = 0.999; \quad N = 5.$$

Как следует из уравнений (3) и (4), реакции с участием циклических имидоилгалогенидов II и III обладают практически одинаковой чувствительностью к структуре ариламина. Это позволяет допустить, что несмотря на существенные различия в строении исходных субстратов замещение атомов хлора в них под действием нуклеофильных реагентов протекает по одному и тому же механизму.

Прежде всего следует исключить из рассмотрения для данных систем $\text{S}_{\text{N}}2$ (IP) маршрут. Образование нитрилий-катионов (в форме ионной пары или свободного катиона) для циклических имидоилгалогенидов невыгодно в силу нелинейности фрагмента $-\text{C}=\text{N}-$ в гипотетическом катионе, который должен быть чрезвычайно неустойчив по сравнению с линейным аналогом, возникающим при ионизации ациклических имидоилгалогенидов.

Это подтверждается и сравнением величин ρ для реакции N-метилбензимидаилхлорида ($C_6H_5C(Cl)=NCH_3$) с ариламинами в ацетонитриле ($\rho_{R^3} = -2.2 \pm 0.1$), для которой убедительно доказан ионно-парный путь замещения⁵, с соответствующими параметрами ρ_{R^3} для реакции с участием II и III (см. уравнения (3) и (4)). С S_N2 (IP) механизмом процесса аминолиза циклических имидаилхлоридов не согласуется и целый ряд имеющихся к настоящему времени данных по кинетике реакций нуклеофильного замещения в цианурхлориде. Это относится, в частности, к высоким эффектам бифункционального катализа в процессах ариламинолиза цианурхлорида и других гетероароматических имидаилгалогенидов, обнаруженных Цоллингером⁵.

Для путей бимолекулярного нуклеофильного замещения атома галогена у sp^2 -гибридизованных центров, к которым относятся и исследуемые имидаильные соединения II, III, в литературе рассматриваются два основных кинетически неразличимых механизма (схема (5)): А - путь согласованного замещения через единственное переходное состояние VI (S_N2 (S) механизм), Б - стадийный путь через тетраэдрический интермедиат типа VII (S_N2 (TI) механизм). Полагают, что для процессов ариламинолиза в протоинертных средах первый из них наиболее предпочтителен в случае ацилхлоридов⁸, а второй - в случае активированных нециклических имидаилгалогенидов типа I³ и полинитрогалогенбензолов⁹.



Постоянные чувствительности к влиянию структуры арилами-

на ρ_{R^3} для некоторых наиболее типичных реакций собраны в табл.3.

Таблица 3

Параметры ρ_{R^3} -Гаммета для реакций ненасыщенных галогенпроизводных с ариламидами (R^3ArNH_2) в протоинертных средах

№ п/п	Субстрат	Условия	$\lg k_0$	ρ_{R^3}	Литература
1.	Бензоилхлорид	Нитробензол, 25°C	0.025	-2.6 $\pm$ 0.1	[8]
2.	Сахаринхлорид	Ацетонитрил, 25°C	1.74	-3.38 $\pm$ 0.07	Эта работа
3.	Цианурхлорид	Ацетонитрил, 25°C	1.99	-3.43 $\pm$ 0.07	Эта работа
4.	N-Фенилсульфонилбензими- доилхлорид	Ацетонитрил, 25°C	2.50	-4.1 $\pm$ 0.2	[3]
5.	Пикрилхлорид	Ацетонитрил, 25°C	-0.75	-3.7 $\pm$ 0.1	[10]

Как видно, все процессы бимолекулярного замещения атома галогена у ненасыщенных центров характеризуются близкими и довольно высокими величинами ρ_{R^3} . При этом циклические имидоилхлориды II, III занимают промежуточное положение между ациклическим аналогом I и ароматическим галогенпроизводным, с одной стороны, и карбонильным производным, с другой. Таким образом, по величине ρ_{R^3} трудно сделать заключение о стадийности процесса, а также тонкой структуре переходного состояния.

По-видимому, наиболее корректным будет сравнение параметра ρ_{R^3} для реакции III с соответствующей величиной для реакции ариламинолиза пикрилхлорида, поскольку условия стабилизации возникающего в переходном состоянии отрицательного заряда в этих двух субстратах наиболее близки (ароматическая система). Так как на основании других независимых дан-

ных для процесса арилирования пикрилхлорида предлагается стадийный механизм со скоростью определяющей стадией образования тетраэдрического интермедиата⁹, то близость значений для указанной и изученных нами реакций с участием II и III позволяет отдать предпочтение такому же пути превращения (Б в схеме (5)).

Экспериментальная часть

Сахаринхлорид получали из сахарина и пятихлористого фосфора и трижды перекристаллизовывали из гексана, т. пл. 142°C (лит. т. пл. $141-144^{\circ}\text{C}$ ¹¹). Технический цианурхлорид дважды перекристаллизовывали из гептана. Т. пл. 146°C (лит. т. пл. 146°C ¹²). Используемые арилины были получены и очищены как описано в ¹, их температуры плавления совпадали с литературными данными. Ацетонитрил очищали известным способом ¹³.

С целью выделения продукта реакций растворы эквимолекулярных количеств имидохлорида и арилина в ацетонитриле кипятили до прекращения выделения хлористого водорода. После отгонки растворителя в вакууме водоструйного насоса осадок высушивали при 100°C (~ 5 мм рт.ст.).

2,4-Дихлор-6-(3-нитрофениламино)-S-триазин. Выход 94.2 % т. пл. $202-203.5^{\circ}\text{C}$ (лит. т. пл. $200-201^{\circ}\text{C}$ ¹⁴).

3-(3-Нитрофениламино)-бенз(а)-изотиазол-1,1-диоксид. Выход 99.7 %, т. пл. $332-336^{\circ}\text{C}$. Найдено %: С 51.44; N 13.62; S 10.65. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено %: С 51.48; N 13.85; S 10.57; ПМР (диметилацетамид, δ , м.д.): 11.5 (с Н), 9.0+7.6 (м Н).

Методики кинетических измерений описаны ранее ¹⁻³. Во избежание гидролиза имидохлоридов приготовление их растворов проводили в боксе, осушенном пятиокисью фосфора. Погрешность в определении констант скорости из единичного опыта не превышала 2%.

Литература

1. Л.М.Литвиненко, В.А.Михайлов, Л.П.Дрижд, В.А.Савёлова, Е.Н.Крючкова, ЖОрХ, 20, 1253 (1984).

2. Л.М.Литвиненко, В.А.Михайлов, В.А.Савёлова, Л.П.Дрижд, ЖОРХ; 22, 2343 (1986).
3. Л.М.Литвиненко, В.А.Михайлов, Л.П.Дрижд, В.А.Савёлова, ЖОРХ, 21, 181 (1985).
4. В.Bitter, H.Zollinger, Angew.Chem., 70, 246 (1958).
5. H.Zollinger, Angew.Chem., 73, 125 (1961).
6. K.Matsui, K.Hagiwara, Y.Soeda, J.Soc.Organ. Synth.Chem. Japan, 18, 184 (1960).
7. В.Bitter, H.Zollinger, Helv.chim.acta, 44, 812 (1961).
8. И.В.Шпанько, А.Н.Гончаров, Л.М.Литвиненко, ЖОРХ, 13, 761 (1977).
9. Л.М.Литвиненко, Г.Д.Типкий, А.Е.Шумейко, ЖОРХ, 13, 767 (1977).
10. T.Emokrae, J.Dusunmu, J.Hirst, J.Chem.Soc. Perkin II, 15, 1860 (1974).
11. J.R.Meadow, E.E.Reid, J.Am.Chem.Soc., 65, 457 (1943).
12. Словарь органических соединений. "Химия", М., т.П, 1094 (1964).
13. M.Wolter, L.Ramaley, Anal.Chem., 45, 165 (1973).
14. Н.В.Козлов, Д.Ф.Кутепов, Д.Н.Хохлов, А.И.Крымова, ЖОХ, 33, 3303 (1963).

УДК 539.19+541.6 : 547.26

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

7. Альдегиды.

У.Х. Мёльдер, Р.Л. Пиквер, И.А. Коппель
Кафедра геофизики и лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского госуниверситета, г. Тарту, ЭССР, Институт химической и биологической физики АН ЭССР, г. Таллин, ЭССР

Поступило 3 февраля 1987 г.

Проведен анализ фотоэлектронных спектров альдегидов с использованием неэмпирических (система Гауссиан-80, базисы STO-3G, 3-21G, 4-31G, 6-31G) и полумэмпирических (HМ/3, CNDO/2) методов квантовохимического расчета. Как для данного класса соединений, так и отдельно для индивидуальных молекул установлена довольно общая линейная зависимость между последовательными экспериментальными потенциалами ионизации IP_i из фотоэлектронных спектров и рассчитанными энергиями соответствующих МО, — ϵ_i

$$IP_i = a \epsilon_i + b,$$

где a и b — постоянные. При этом, наиболее адекватно экспериментальные спектры воспроизводятся с использованием метода HМ/3.

В экспериментальной части работы сняты 10 спектры CF_3CHO и CCl_3CHO .

В предыдущих публикациях настоящей серии работ нами

проанализированы ФЭ спектры производных спиртов¹, простых эфиров², нитрилов³, аминов⁴, галсидсодержащих соединений⁵ и пиридинов⁶. для интерпретации ФЭ спектров сложных молекул, лишенных элементов симметрии и обладающих сильно выраженным перекрыванием полос, собственно ФЭ спектры сравнительно мало информативны и наиболее эффективным оказывается комплексный подход (см.⁷ для обзора). Поэтому наряду с изучением эмпирических зависимостей между потенциалами ионизации (IP) и другими энергетическими параметрами (средство к протону (Р_А), энергия связи электронов внутренних оболочек, сдвиг частот валентных ОН-колебаний фенола при комплексообразовании с основанием в растворе ССl₄, величины IP родственных соединений и т.д.) нами проведен и анализ ФЭ спектров с использованием квантовохимических методов расчета.

Для соединений, проанализированных в предыдущих статьях данной серии, характерной особенностью является наличие сравнительно четко локализованной на определенном атоме -- центре ионизации -- неподеленной пары электронов. В настоящей и последующих статьях этой серии сделана попытка распространить этот подход также на соединений, содержащие С=О группу (альдегиды, кетоны, амиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры, галоидангидриды)*. При этом как и ранее, для выяснения возможно более общего подхода к проблеме влияния заместителя на центр ионизации в газовой фазе, особое внимание будет обращено на соединения с электроотрицательными заместителями. Анализ эффектов влияния заместителей на потенциалы ионизации с другой точки зрения нами проведен в независимом цикле работ с использованием констант заместителей¹¹ или с применением внутренних шкал заместителей¹².

Экспериментальная часть

Методика определения IP и используемая аппаратура описаны в первой статье данной серии¹. Вертикальные потенциалы ионизации IP определены как максимумы полос в ФЭ спектре, а адиабатические IP_а как начало полосы с добавлением полуширины линии аргона в спектре. Такая методика позволяет опреде-

* См. работы⁸⁻¹¹ для предварительных сообщений.

лить IP_a в хорошем согласии со значениями, полученными нами для ряда молекул методом фотоионизации.

Газообразные соединения CF_3CHO и CCl_3CHO получены при умеренном нагревании гидратов $CF_3CHO \cdot H_2O$ и $CCl_3CHO \cdot H_2O$ в присутствии фосфорного ангидрида P_2O_5 непосредственно в ампуле ФЭ спектрометра и спектр снят сразу после синтеза. Для удаления воздуха и других посторонних газов вещества перел снятием спектра подвергли нескольким циклам вымораживания жидким азотом с последующей откачкой летучих примесей.

Представленные на рис. 1 ФЭ спектры CF_3CHO и CCl_3CHO являются средними из повторного сканирования спектра. Определенные из этих спектров значения IP_a , а также значения, определенные другими авторами, приведены в табл. I. В эту же таблицу включены литературные значения последовательных IP , используемых нами в этой статье для сравнения. В табл. I собраны также рассчитанные квантовохимическими методами значения IP по Купмансу с указанием также полной энергии молекулы. Использованы общепринятые обозначения симметрии МО и приближенного характера локализации МО. Расчеты полуэмпирическим методом CNDO/2 проводились (см. ^{10, 15}) с оригинальной параметризацией¹⁴, используя стандартную программу Попла. Так как последняя не включает возможности оптимизации геометрии молекул, нами приняты "оптимальные" для этого семейства длины связей¹³. В альдегидах принято: $CO = 1.22 \text{ \AA}$, $CN = 1.09 \text{ \AA}$, $C_{sp^2}C_{sp^3} = 1.55 \text{ \AA}$, $CF = 1.332 \text{ \AA}$, $CCl = 1.76 \text{ \AA}$ (последнее значение установлено нами). Карбонильный углерод принят в sp^2 -гибридизации валентным углом 120° , а все валентные углы в метильной группе и во фтор- и хлорзамещенных этой группы приняты тетраэдрическими.

В расчетах полуэмпирическим методом HAM/3 (см. монографию^{15a} для обзора) использовалась программа¹⁶, адаптированная нами на ЭВМ ЕС-1060. По возможности исходили в этих расчетах из экспериментальной геометрии¹⁷. При отсутствии последней принималась геометрия, установленная неэмпирическими методами.

Неэмпирические расчеты молекул проводились с использованием стандартной программы системы Гауссиан-80¹⁸, адапти-

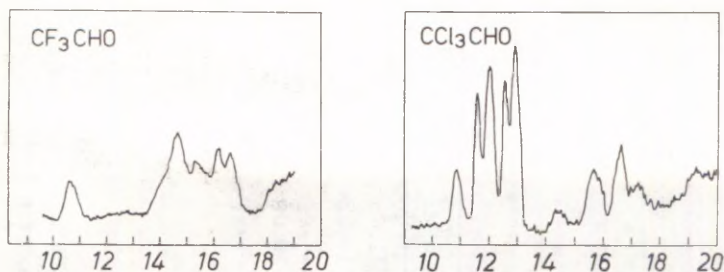


Рис. 1. ФЭ спектры CF_3CHO и CCl_3CHO .

рованной на ЭВМ ЕС-1060²⁰. С целью сравнения между собой ФЭ спектров близких по строению молекул и для выявления влияния заместителей на последовательность орбиталей, расчеты всех молекул проведены на одинаковых стандартных базисах. Для проверки способности сравнительно мало используемого расщепленного базиса 3-21G предсказать ФЭ спектры молекул, нами проведены расчеты ряда соединений и на этом базисе. Неэмпирические расчеты выполнены исключительно с полной оптимизацией геометрии методом градиентов или же в отдельных случаях методами Саржента-Муртаха или Флечера-Пауэля¹⁸.

Все квантовохимические расчеты проводились на ЭВМ ЕС-1060 вычислительного центра Тартуского госуниверситета.

Обсуждение результатов.

Анализ ФЭ спектров альдегидов целесообразно начать со спектров форм- и ацетальдегидов, которые многократно интерпретировались на разных уровнях квантовохимического подхода. В своей книге¹⁹ Кимура с сотрудниками приводит данные расчета ФЭ спектра этих молекул на расширенном базисе 6-31G, а также расчет энергии ионных состояний этих молекул, используя метод конфигурационных взаимодействий. Наиболее стабильная конформация во всех методах расчета совпадает с экспериментальной¹⁷ симметрией, но в последовательности энергий МО наблюдаются некоторые несогласия. Довольно хорошо приложимо

Таблица I

Потенциалы ионизации, определенные из ФЭ спектров и рассчитанные
квантовохимическими методами

1. H_2CO

IP_v^a	$\text{CNDO}/2^b$		$\text{HAM}/3^b$		$\text{STO}-3\text{G}^r$		$3-21\text{G}^d$	
	$-\epsilon_i$	MO	$-\epsilon_i$	MO	$-\epsilon_i$	MO	$-\epsilon_i$	MO
10.86	14.82	$2b_2 n_O$	10.71	$2b_2 n_O$	9.64	$2b_2 n_O$	11.78	$2b_2 n_O$
14.4	17.86	$1b_1 \pi_{\text{CO}}$	14.77	$1b_1 \pi_{\text{CO}}$	12.06	$1b_1 \pi_{\text{CO}}$	14.33	$1b_1 \pi_{\text{CO}}$
16.0	20.11	$3a_1 \sigma_{\text{CO}}$	16.41	$5a_1 \sigma_{\text{CO}}$	14.84	$5a_1 n_O, \sigma_{\text{CO}}$	17.32	$5a_1 n_O, \sigma_{\text{CO}}$
16.9	24.67	$1b_2 \pi_{\text{CH}_2}, n_C$	17.35	$1b_2 \pi_{\text{CH}_2}, n_O$	17.22	$1b_2 \pi_{\text{CH}_2}$	19.04	$1b_2 \pi_{\text{CH}_2}, n_O$
21	28.53	$2a_1 \pi_{\text{CH}_2}$	21.50	$2a_1 \pi_{\text{CH}_2}$	21.97	$4a_1$	26.37	$4a_1 \sigma_{\text{CH}}$

а - см. 19

б - $E_{\text{тот}} = -26.8373$ а.е., см. также 10.

в - эта работа, экспериментальная геометрия 17, см. также 15в, 21.

г - $E_{\text{тот}} = -112.3544$ а.е., эта работа, см. также 19, 22.

д - $E_{\text{тот}} = -113.2218$ а.е., эта работа, см. также 19, 22, в работе 19 имеются 4-31G и 6-31G расчеты

Таблица I (продолжение)

2. CH_3CHO

IP ^a v	CNDO/2 ^б		HAM/3 ^в		STO-3G ^г		3-21G ^д	
	- ϵ_i	MO	- ϵ_i	MO	- ϵ_i	MO	- ϵ_i	MO
10.26	13.91	7a' n_0	10.26	7a' n_0	9.15	10a' n_0	11.30	10a' n_0
13.24	15.41	2a" $\pi_{\text{CO}}, \pi_{\text{CH}_3}$	13.22	2a" $\pi_{\text{CO}}, \pi_{\text{CH}_3}$	11.32	2a" π_{CO}	13.46	2a" π_{CO}
14.15	17.14	6a' $\sigma_{\text{CO}}, \pi_{\text{CH}_3}$	14.07	6a' π_{CH_3}	13.64	9a' $\bar{n}_0, \sigma_{\text{CO}}, \pi_{\text{CH}_3}$	15.18	9a' π_{CH_3}
15.34	20.76	5a' $\bar{n}_0, \pi_{\text{CH}_3}$	14.74	5a' σ_{CO}	14.77	8a' $\sigma_{\text{CO}}, \pi_{\text{CH}_3}$	16.53	1a" π_{CH_3}
(15.6)	23.17	1a" $\pi_{\text{CH}_3}, \pi_{\text{CO}}$	15.24	1a" $\pi_{\text{CH}_3}, \pi_{\text{CO}}$	15.25	1a" π_{CH_3}	16.81	8a' σ_{CO}
16.47	23.60	4a' $\sigma_{\text{CH}}, \sigma_{\text{CC}}$	15.96	4a' $\bar{n}_0, \sigma_{\text{CH}}$	16.50	7a' σ_{CC}	18.33	7a' $\sigma_{\text{CC}}, \bar{n}_0$

а - см. ¹⁹б - $E_{\text{TOT}} = -35.5505$ а.е., эта работа, см. также ^{10, 13}в - эта работа, экспериментальная геометрия ¹⁷г - $E_{\text{TOT}} = -150.9460$ а.е., эта работа, цис-конформация; для транс-конформации $E_{\text{TOT}} = -150.9442$ а.е.; см. также ^{20, 22}.д - $E_{\text{TOT}} = -152.0552$ а.е., эта работа, цис-конформация; см. также ^{20, 22}, а работе ¹⁹ имеются 4-31G и 6-31G расчеты.

Таблица I (продолжение)

3. FCHO

IP_v^a	CNDO/2 ^B		HAM/3 ^Г		STO-3G ^Д		3-21G ^Е	
	$-\epsilon_i$	МО	$-\epsilon_i$	МО	$-\epsilon_i$	МО	$-\epsilon_i$	МО
12.55	16.05	7a' n_O	11.82	7a' n_O	10.44	10a' n_O, n_F	13.63	10' n_O
14.54	16.96	2a" π_{CO, n_F}	14.31	2a" π_{CO, n_F}	11.13	2a" π_{CO, n_F}	14.77	2a" π_{CO, n_F}
15.45	18.94	6a' $\bar{n}_O, n_F$	15.78	6a' $n_F, \bar{n}_O$	12.92	9a' $n_F, \bar{n}_O$	16.89	9a' $n_F, \bar{n}_O$
17.74	22.85	5a' $n_F, \bar{n}_O$	17.44	5a' $\bar{n}_O, n_F$	15.88	1a" n_F, π_{CO}	19.28	8a' $\bar{n}_O, n_F$
(18.6) ^б	23.93	1a" n_F, π_{CO}	18.27	1a" n_F, π_{CO}	15.97	8a' $\bar{n}_O, n_F$	21.25	1a" n_F, π_{CO}

а - см²³

б - значение, предсказанное в этой работе

в - $E_{\text{TOT}} = -53.8414$ а.е., эта работа, см. также^{10, 13}

г - эта работа, экспериментальная геометрия

д - $E_{\text{TOT}} = -209.8308$ а.е., эта работа, см. также^{20, 22}е - $E_{\text{TOT}} = -211.5704$ а.е., эта работа, см. также^{20, 22}.

Таблица I (продолжение)

4. CF_3CHO

101

IP_v^a	CNDO/2 ^b		HAM/3 ^B		STO-3G ^r		3-21G ^d	
	$-\epsilon_i$	MO	$-\epsilon_i$	MO	$-\epsilon_i$	MO	$-\epsilon_i$	MO
11.66	15.09	12a' n_{O}	11.16	12a' n_{O}	9.65	17a' n_{O}	13.11	17a' n_{O}
15.27	18.19	6a" π_{CO}	14.82	6a" π_{CO}	12.68	7a" π_{CO}	15.65	7a" π_{CO}
15.65	19.19	11a' $n_{\text{F}}, \sigma_{\text{CO}}$	15.58	11a' $n_{\text{F}}, \bar{n}_{\text{O}}$	12.89	16a' n_{F}	17.59	16a' $\bar{n}_{\text{O}}, n_{\text{F}}$
(16.1)	19.91	10a' n_{F}	15.68	5a" n_{F}	12.93	6a" n_{F}	17.86	6a" n_{F}
16.34	20.24	5a" n_{F}	15.90	10a' n_{F}	13.33	5a" n_{F}	18.10	5a" n_{F}
(16.8)	21.52	9a' $n_{\text{F}}, \bar{n}_{\text{O}}$	16.29	4a" n_{F}	13.52	15a', $\bar{n}_{\text{O}}, n_{\text{F}}$	18.11	15a' n_{F}
17.10	21.56	4a" n_{F}	16.75	3a" $\bar{n}_{\text{O}}, n_{\text{F}}$	14.12	14a' n_{F}	18.85	14a' $n_{\text{F}}, \bar{n}_{\text{O}}$
17.58	22.49	3a" n_{F}	16.89	9a' n_{F}	14.34	4a" n_{F}	19.31	4a" n_{F}
	22.63	8a' n_{F}	17.15	8a' n_{F}			19.52	13a' n_{F}
19.46	25.65	7a' σ_{CH}	19.00	7a' σ_{CH}	15.94	13a' σ_{CO}	21.71	12a'

а - эта работа, $\text{IP}_a^{(1)} = 11.35$ эВ, $\text{IP}_a^{(2)} = 14.80$ эВ, см. также⁹, 10, 11; б - $E_{\text{тот}} = -116.5077$ а.е., эта работа; в - эта работа, оптимальная 3-21G геометрия; г - $E_{\text{тот}} = -443.3200$ а.е., эта работа, см. также²⁰, цис-конформация; для перпендикулярной $E_{\text{тот}} = -443.3196$ а.е.; для транс-конформации $E_{\text{тот}} = -443.3196$ а.е.; д - $E_{\text{тот}} = -447.0233$ а.е., эта работа, оптимальная геометрия: $\text{CO} = 1.199 \text{ \AA}$, $\text{CC} = 1.507 \text{ \AA}$, $\text{CF}_1 = 1.336 \text{ \AA}$, $\text{CF} = 1.349 \text{ \AA}$, $\text{HC} = 1.077 \text{ \AA}$, $\text{CCO} = 122.75^\circ$, $\text{FCC} = 112.29^\circ$, $\text{HCO} = 124.65^\circ$, $\text{FCF} = 107.26^\circ$; цис-конформация; для перпендикулярной $E_{\text{тот}} = -447.0223$ а.е.

5. CCl_3CHO

Таблица I (продолжение)

IP_v^a	IP_v^b	$\text{CNDO}/2^B$		$\text{STO}-3\text{G}^F$		$3-21\text{G}^D$		$4-31\text{G}^E$	
		$-\epsilon_i$	MO	$-\epsilon_i$	MO	$-\epsilon_i$	MO	$-\epsilon_i$	MO
10.89	10.88	13.54	n_0, n_{Cl}	10.60	$24a' n_0, n_{\text{Cl}}$	12.69	$24a' n_0, n_{\text{Cl}}$	12.55	$24a' n_0$
11.63	11.62	14.13	n_{Cl}	11.47	$12a'' n_{\text{Cl}}$	12.88	$12a'' n_{\text{Cl}}$	12.68	$12a'' n_{\text{Cl}}$
		14.14	n_{Cl}						
12.06	12.07	14.85	n_{Cl}	11.53	$23a' n_{\text{Cl}}$	13.03	$23a' n_{\text{Cl}}$	12.90	$11a'' n_{\text{Cl}}$
				11.54	$11a'' n_{\text{Cl}}$	13.18	$11a'' n_{\text{Cl}}$	12.93	$23a' n_{\text{Cl}}$
12.64	12.68	15.58	n_{Cl}	12.28	$10a'' n_{\text{Cl}}$	13.89	$22a' n_{\text{Cl}}$	13.70	$10a'' n_{\text{Cl}}$
		15.59	n_{Cl}						
13.00	13.03	16.25	n_{Cl}, n_0	12.33	$22a' n_{\text{Cl}}$	14.01	$10a'' n_{\text{Cl}}$	14.00	$22a' n_{\text{Cl}}$
				12.66	$21a' n_{\text{Cl}}, n_0$	14.43	$21a' n_{\text{Cl}}, n_0$	14.28	$21a' n_{\text{Cl}}, n_0$
14.62	14.47	17.93	$\pi_{\text{CO}}, n_{\text{Cl}}$	13.48	$9a'' \pi_{\text{CO}}, n_{\text{Cl}}$	15.46	$9a'' \pi_{\text{CO}}$	15.38	$9a'' \pi_{\text{CO}}$
15.7	15.62	18.44	n_{Cl}	15.10	$20a' \sigma_{\text{CCl}}$	16.79	$20a' \sigma_{\text{CCl}}$	17.00	$20a' \sigma_{\text{CCl}}$
16.75	16.65	21.46	σ_{CO}	16.00	$8a'' n_{\text{Cl}}, \pi_{\text{CO}}$	17.87	$8a'' \sigma_{\text{CCl}}$	17.90	$8a'' \sigma_{\text{CCl}}$
17.37	17.27	22.15	π_{CO}	16.69	$19a' \bar{n}_0$	18.94	$19a' \sigma_{\text{CO}}$	18.71	$19a' \sigma_{\text{CO}}$
	(17.6)	22.42		17.94	$18a'$	19.87	$18a' \bar{n}_0$	19.85	$18a' \bar{n}_0$

Таблица I (продолжение)

а - эта работа, $IP_a^{(1)} = 10.70$ эВ, $IP_a^{(2)} = 11.59$ эВ; б - см.²⁴; в - $E_{\text{Тот}} = -81.7609$ а.е., см. также¹⁰; г - $E_{\text{Тот}} = -1512.9163$ а.е., эта работа; цис-конформация; для транс-конформации $E = -1512.9139$ а.е, см. также²⁰; д - $E_{\text{Тот}} = -1522.1623$ а.е., эта работа, оптимальная геометрия: $CO = 1.195 \text{ \AA}$, $CC = 1.520 \text{ \AA}$, $CC1_1 = 1.820 \text{ \AA}$, $CC1 = 1.838 \text{ \AA}$, $CH = 1.080 \text{ \AA}$, $CCO = 124.05^\circ$, $C1CC = 108.04^\circ$, $C1_1CC = 111.07^\circ$, $HCO = 124.40^\circ$, цис-конформация; е - $E_{\text{Тот}} = -1527.8513$ а.е., см.¹⁹.

6. CNCHO

HAM/3 ^a		STO-3G ^б		3-21G ^в	
- ξ_i	MO	- ξ_i	MO	- ξ_i	MO
11.39	8a' n_O	11.07	12a' n_O	13.46	12a' n_O
13.59	2a" π_{CN}, π_{CO}	11.36	2a" π_{CN}, π_{CO}	13.59	2a" π_{CN}, π_{CO}
13.95	7a' π_{CN}	11.96	11a' π_{CN}, σ_{CC}	14.08	11a' π_{CN}
14.40	6a' n_N	13.81	10a' n_N	16.23	10a' n_N
15.44	1a" π_{CO}, π_{CN}	14.25	1a" π_{CO}, π_{CN}	16.43	1a" π_{CO}, π_{CN}
16.55	5a' $\bar{n}_O$	16.44	9a' $\bar{n}_O, \sigma_{CO}$	18.93	9a' $\bar{n}_O$
18.44	4a' σ_{CH}	19.26	8a' σ_{CH}, n_O	21.34	8a' σ_{CH}, n_O

а - эта работа, оптимальная 3-21G геометрия,

б - $E_{\text{Тот}} = -202.9024$ а.е., эта работа,

в - $E_{\text{Тот}} = -204.4323$ а.е., эта работа, оптимальная геометрия: $CO = 1.205 \text{ \AA}$, $HC = 1.078 \text{ \AA}$, $CC = 1.452 \text{ \AA}$, $NC = 1.138 \text{ \AA}$, $HCO = 122.76^\circ$, $CCO = 123.53^\circ$

известное правило, гласящее, что число полос в ФЭ спектре должно по схеме спиновых валентностей быть равным половине от числа электронов, локализованных на связях или в виде неподеленных пар.

Как на минимальном базисе STO-3G, так и на базисах 3-21G и 6-31G орбиталь $5a_1$ молекулы формальдегида представляет собой комбинацию из σ_{CO} и $\bar{n}_O$ орбиталей (МО неподеленной пары, направленной по оси C=O связи), а в полуэмпирических методах CNDO/2 и HAM/3 соответствует сильно полярной σ_{CO} связи с заметным сдвигом электронной плотности на атом кислорода.

Судя по результатам полуэмпирических (HAM/3 и CNDO/2) и неэмпирических (3-21G) расчетов при замене в формальдегиде одного атома водорода фтором происходит заметное смешивание π_{CO} и $\bar{n}_O$ орбиталей карбонильной группы с n_F орбиталью (см. табл. I, № 3)*. Если n_O -характер первой полосы в ФЭ спектре этого соединения не вызывает особых сомнений, то в свете только что сказанного ясно, что идентификация полосы (или полос) соответствующей π_{CO} орбитали является более сложной проблемой. Не исключено, что вместо значения 14.54 эВ, соответствующей второй полосе ФЭ спектра, следует пользоваться арифметическим средним из величин IP_v , соответствующих второй ($2a''$) и пятой ($1a''$) МО, т.е. величиной $(14.54 + 18.6/2 = 16.5 \text{ эВ})$.

В спектре молекулы ацетальдегида CNDO/2 предсказывает в $2a''$ и $1a''$ орбиталях смешивание π_{CO} с π_{CH_2} орбиталью в полном согласии с расчетами по методу HAM/3. Расчет на базисе STO-3G такого смешивания не выявляет ($2a''$ является чисто π_{CO} , а $1a''$ чисто π_{CH_2}), а в базисах 3-21G и 6-31G оно проявляется лишь в незначительной степени. Нет полного единства также относительно последовательности $\bar{n}_O$ и σ_{CO} орбиталей. По CNDO/2 $6a'$ соответствует смесь σ_{CO} орбитали с π_{CH_3} орбиталью и $5a'$ смесь $\bar{n}_O$ с π_{CH_3} орбиталью, а по HAM/3 названные орбитали расположены значительно

* Неэмпирические расчеты на минимальном STO-3G базисе допускают некоторое смешивание даже для n_O и n_F орбиталей.

ниже (5a' и 4a', соответственно) и не смешаны с π_{CH_3} орбиталью. Расчет в базисе STO-3G приводит к указанному смешиванию, но с обратной последовательностью орбиталей. В расчетах в более обширных базисах подобное смешивание не проявляется и σ_{∞} орбиталь смещается все глубже по мере расширения базиса, достигая орбитали 7a' в базисе 6-31G.

В молекуле трифторацетальдегида метод CNDO/2 предсказывает смешивание σ_{∞} и $\bar{n}_O$ орбиталей с n_F орбиталью. Согласно полуэмпирическому методу HAM/3 и неэмпирическим расчетам в базисах STO-3G и 3-21G смешиваются лишь $\bar{n}_O$ и n_F орбитали, а σ_{∞} орбиталь расположена значительно глубже.

На рис. 2 и 3 приведены корреляционные диаграммы энергий MO альдегидов, рассчитанных в базис STO-3G и 3-21G. Из этих рисунков видно, что неэмпирические расчеты подтверждают проявление эмпирически установленного "перфторалкильного эффекта"^{1, 7, 25}, который сводится к тому, что при замещении метильной группы на CF_3 -группу все MO постоянной части молекулы испытывают приблизительно параллельный сдвиг без изменения их последовательности и типа симметрии. Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что в спектре энергий MO CCl_3CHO соблюдается вполне аналогичная закономерность.

На всех уровнях расчета в спектре CCl_3CHO проявляется смешивание n_O и n_{Cl} орбиталей. В явном противоречии с экспериментальными данными из ФЭ спектров расчет на базисе STO-3G приводит к заметной стабилизации всех MO этой молекулы по сравнению с CF_3CHO . Учитывая довольно хорошее согласие расчетов ФЭ спектров молекул на этом уровне¹⁹, такой результат является неожиданным. При этом полуэмпирический метод CNDO/2 воспроизводит тенденцию изменения IP при этих замещениях правильно. Расщепленный базис 3-21G также передает качественно верно изменение энергии высшей занятой MO при замещении. Неэмпирический расчет в базисе 4-31G согласуется¹⁹ в общих чертах с нашими расчетами на базисе 3-21G. При этом в указанной работе Кимура принята транс-конформация C_s симметрии для молекулы CCl_3CHO . По нашим расчетам, в базисе STO-3G цис-конформация этой молеку-

лы на 1.5 ккал/моль стабильнее транс-формы. Аналогичную конформацию имеют в основном состоянии также ацетальдегид и CF_3CHO , для которых разница в энергиях цис- и транс-форм 1.1 ккал/моль и 0.3 ккал/моль, соответственно.

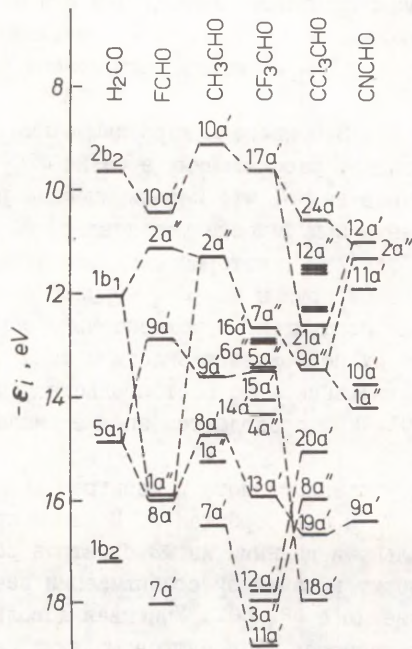


Рис. 2. Корреляционная диаграмма энергий МО ($-\epsilon_i$), некоторых альдегидов, вычисленных в минимальном STO-3G базисе.

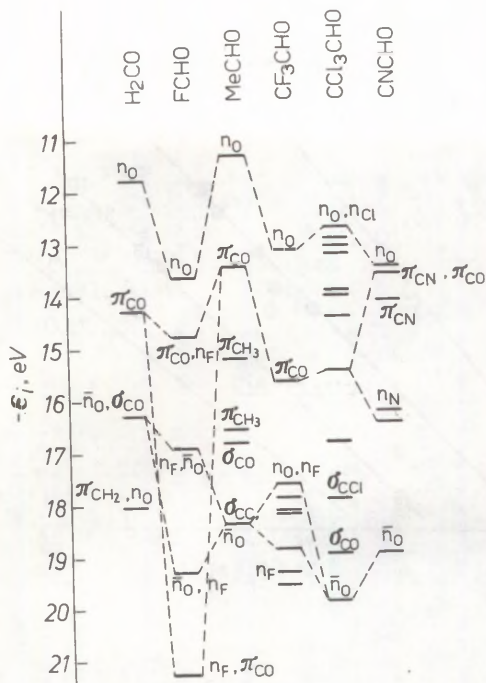


Рис. 3. Корреляционная диаграмма энергий МО ($-\epsilon_i$) некоторых альдегидов, вычисленных в базисе 3-21G.

чительно, чем в полуэмпирическом методе HAM/3. Заметим еще, что рассчитанный методом HAM/3 первый IP этой молекулы (11.28 эВ) кажется нам несколько заниженным. К сожалению, экспериментальная геометрия этой молекулы также неизвестна и расчеты HAM/3 проводились, используя оптимальную геометрию, рассчитанную в базисе 3-21G. Известно¹⁸, что расчеты в 3-21G базисе воспроизводят экспериментально установленную геометрию очень хорошо, но в данном случае нас настораживает

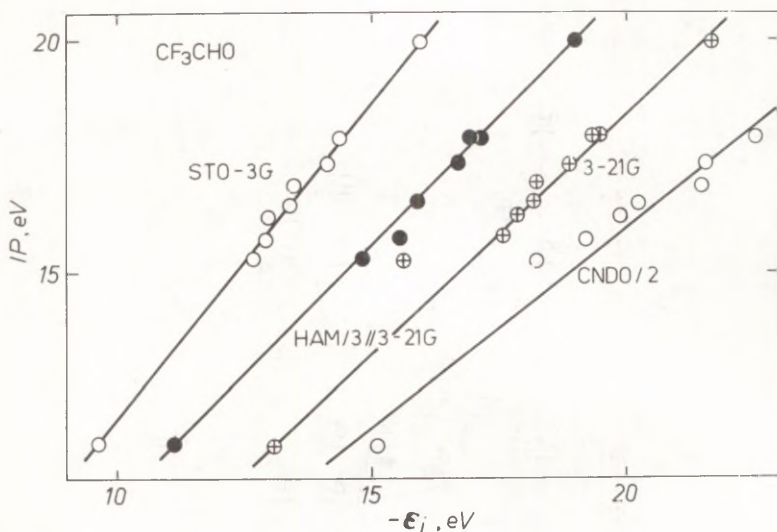


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных IP_i и предсказанных различными квантовохимическими методами расчета энергии МО ($-\epsilon_i$) для CF_3CHO (см. табл. 2, № 4).

тот факт, что расчет молекулы $(CN)_2CO$ в этом базисе приводит к слишком короткой $C \equiv N$ связи ($1.1375 \text{ \AA}$ вместо экспериментальной $1.165 \text{ \AA}$).

Как в наших предыдущих работах^{7, 10, 26}, так и в Кимура с сотр.¹⁹ показывалось, что в довольно хорошем приближении между последовательными значениями IP молекулы, определенными из $\Phi\Phi$ спектров и вычисленными энергиями соответствующих МО в рамках применимости теоремы Купманса, существует линейная зависимость типа:

$$IP = a \varepsilon_i + b, \quad (I)$$

где a и b — постоянные. Такие зависимости проверены для всех исследуемых молекул (см., например, рис. 4) и результаты статистической обработки приведены в табл. 2, откуда видно, что хотя по абсолютным значениям вычисленные по Купмансу IP иногда отличаются от экспериментальных на несколько электронвольт, указанная зависимость соблюдается довольно четко. Такие корреляции позволяют^{7, 19} в ряде случаев с определенной достоверностью найти в ФЭ спектрах линии, трудно-доступные измерению из-за перекрывания полос.

Из табл. 2 видно, что переход от полуэмпирического расчета по методу CNDO/2 к неэмпирическим расчетам (даже в минимальном базисе) в общем приводит к спектру собственных значений энергии, лучше коррелирующему с экспериментальными ФЭ спектрами (наклон приближается к единице, уменьшается свободный член, а также погрешности этих параметров, но среднеквадратичная погрешность остается неудовлетворительной). Расширение базиса в неэмпирических расчетах ФЭ спектров в рамках теоремы Купманса с существенному улучшению не приводит. В рамках этой теоремы расщепленный 3-21G базис приближается по точности описания ФЭ спектров к 6-31G базису. На неэмпирическом уровне расчетов дальнейшее развитие возможно с выходом за пределы метода Хартри-Фока с использованием традиционного взаимодействия конфигураций, как это делается в работе Кимура с сотр.¹⁹, или другими методами.

Табл. 2 вновь подтверждает явное преимущество метода HAM/3, специально параметризованного для расчета ФЭ спектров, не только перед простым полуэмпирическим методом CNDO/2, но и над всеми использованными в настоящей работе неэмпирическими ХФ-расчетами в минимальном и расщепленных базисах (STO-3G, 3-21G, 6-31G). При прочих равных условиях адекватность результатов расчетов ФЭ спектров маленьких молекул и даже анионов по методу HAM/3 успешно конкурируют^{15, 16} с таковыми в случае расчетов с использованием пост-хартри-фовских подходов.

Таблица 2

Результаты регрессионного анализа вычисленных спектров
собственных значений энергий ϵ_i по уравн. (I)*

№ пп	Молекула	Метод расчета	b	-a	r	s	n
1.	H_2CO	CNDO/2	1.93(2.12)	0.655(0.099)	0.967	1.09	5
		HAM/3	0.64(0.31)	0.941(0.019)	0.999	0.15	5
		STO-3G	4.19(1.43)	0.769(0.095)	0.978	0.91	5
		3-21G	4.26(1.39)	0.651(0.078)	0.979	0.87	5
		4-31G	1.64(2.23)	0.820(0.141)	0.971	0.78	4
		6-31G	1.62(2.23)	0.819(0.141)	0.972	0.77	4
2.	CH_3CHO	CNDO/2	4.69(2.06)	0.499(0.108)	0.917	0.99	6
		HAM/3	-1.11(0.59)	1.098(0.042)	0.997	0.19	6
		STO-3G	3.41(1.03)	0.801(0.076)	0.982	0.47	6
		3-21G	1.16(1.20)	0.850(0.078)	0.984	0.45	6
		4-31G	0.76(1.34)	0.873(0.087)	0.981	0.49	6
		6-31G	0.70(1.33)	0.875(0.086)	0.981	0.48	6
3.	FCHO	CNDO/2	2.38(1.64)	0.678(0.082)	0.978	0.58	5
		HAM/3	1.24(1.18)	0.935(0.076)	0.990	0.39	5
		STO-3G	3.63(1.62)	0.914(0.122)	0.974	0.63	5
		3-21G	2.73(1.48)	0.759(0.085)	0.981	0.54	5
4.	CF_3CHO	CNDO/2	4.82(0.41)	0.566(0.019)	0.996	0.12	9
		HAM/3	0.44(0.41)	0.998(0.025)	0.998	0.15	9
		STO-3G	-0.29(0.55)	1.243(0.041)	0.996	0.20	9
		3-21G	0.84(1.18)	0.862(0.065)	0.980	0.45	9
5.	CCl_3CHO	CNDO/2	0.55(1.07)	0.776(0.063)	0.987	0.44	10
		STO-3G	0.71(0.73)	0.983(0.053)	0.989	0.40	10
		3-21G	-0.33(0.80)	0.934(0.051)	0.988	0.41	10
		4-31G	0.05(0.75)	0.915(0.048)	0.989	0.39	10

* а и b — регрессионные коэффициенты уравн. (I), в скобках указаны их статистические погрешности; r — коэффициент корреляции; s — стандартное отклонение (в эВ); n — число точек в выборке.

Различные приближения и базисы квантовохимического расчета в некоторых случаях приводят к несовпадающей последовательности МО. Тем более иногда различаются вычисленные расщепления зарядовых плотностей в молекуле, передаваемые в данной работе в виде характеров орбиталей. Но включая в анализ результаты нескольких методов на различных уровнях теории, нетрудно заметить общие закономерности. Сравнительный комплексный анализ результатов таких расчетов позволяет более достоверно определить характер локализации МО.

Литература

1. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., 20, 45 (1983).
2. У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель, там же, 20, 204 (1983).
3. У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель, там же, 20, 226 (1983).
4. У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель, там же, 20, 349 (1983).
5. У.Х. Мёльдер, И.А. Коппель, там же, 21, 34 (1984).
6. У.Х. Мёльдер, И.А. Коппель, там же, 20, 474 (1983).
7. И.А. Коппель. Докторская дисс., Москва, 1986 г.
8. I. Koppel, R. Pikver, U. Mölder, 26th IUPAC Conference, Tokyo, Japan, Sept. 4-10, 1977, Abstracts, Session IV, p. 909.
9. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., 17, 460 (1980).
10. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, там же, 18, 83 (1981).
11. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, там же, 18, 366 (1981).
12. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, там же, 21, 229 (1984).
13. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, там же, 18, 43 (1981).
14. J.A. Pople, D.L. Beveridge, Approximate MO Theory, McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1970.
15. E. Lindholm, L. Åsbrink, Molecular Orbitals and their Energies Studied by the Semiempirical HAM Method, Springer-

- Verlag, Berlin, 1985.
- 6) W.v. Niessen, G. Bieri, L. Åsbrink, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena, 21, 175 (1980).
16. L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm, QCPE, 12, 393 (1980).
17. a) M.D. Harmony, V.W. Laurie, R.L. Kuczkowski, R.H. Schwendemann, D.A. Ramsay, F.J. Lovas, W.J. Lafferty, A.G. Maki, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, 619 (1979).
 b) J.H. Callomon, E. Hirota, K. Kuchitsu, W.J. Lafferty, A.G. Maki, C.S. Pote, Structure Data on Free Polyatomic Molecules, Landolt-Börnstein, New Series, Group II, Vol. 7, K.H. Hellwege, A.M. Hellwege (Eds.), Springer, Berlin, 1976.
18. W. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, Ab Initio Molecular Orbital Theory, Interscience, N.Y., 1986.
19. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, Handbook of the He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules, Tokyo, New York, Halsted Press, 1981.
20. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, В.А. Пальм. Реакц. способн. орган. соедин., 22, 3 (1985).
21. W.v. Niessen, G. Bieri, L. Åsbrink, J. Electron Spectrosc. Relat Phenom., 21, 175 (1980).
22. P.A. Whiteside, M.J. Frisch, J.S. Binkley, D.J. DeFrees, H.B. Schlegel, K. Raghavachari, J.A. Pople, CMU Quantum Chemistry Archive, 2nd Ed., Pittsburg, CMU, 1981.
23. K. Wittel, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8, 245 (1976).
24. S. Katsumata, K. Kimura, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 6, 309 (1975).
25. S. Elbel, H. Tom Dick, R. Demuth, J. Fluorine Chem., 19, 349 (1982).
26. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, М.Б. Комизароу. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 21 (1981).

УДК 541.6 + 547.1

Ab initio LCAO МО РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛ

У. Комплексообразование монокатиона алюминия с карбонил-
содержащими основаниями

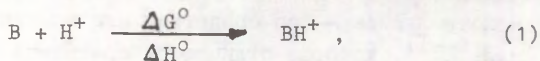
И.А. Коппель

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

Поступило 20 февраля 1987 г.

Проведен неэмпирический квантовохимический расчет энергии комплексообразования монокатиона алюминия с некоторыми кислородсодержащими основаниями (альдегиды, кетоны), используя систему программ Гауссиан 80 и Гауссиан 82 (базисы STO-3G, 3-21G и 3-21G[※]). Показано, что при использовании расщепленного поляризационного базиса 3-21G[※] может быть достигнуто практически полное совпадение между изменениями экспериментальных и предсказанных энергий комплексообразования между основанием и монокатионом алюминия.

Согласно определению, газофазная основность (GB) слабого нейтрального основания В к протону равна стандартной свободной энергии ΔG° , взятой с обратным знаком, реакции

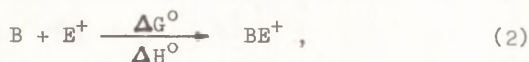


где $GB(B) = -\Delta G^\circ$.

В свою очередь, сродством к протону РА этого же основания считается соответствующее значение стандартной энтальпии (тоже с обратным знаком) этой же реакции: $РА(B) = -\Delta H^\circ$.

Взаимодействие льюисовского основания В (В имеет центр основности и может быть либо нейтральной молекулой, либо за-

ряженной частицей) с обобщенным электрофилом E^+ (E^+ имеет вакантную МО) происходит согласно схеме:



где $GB(B, E^+) = -\Delta G^\circ$ и $PE(B, E^+) = -\Delta H^\circ$ (здесь по аналогии со сродством к протону величину $PE(B, E^+)$ можно называть сродством к электрофилу E^+ (например, CH_3^+ , Al^+ , Cu^+ , Ni^+ и т.д.).

К настоящему времени определены газофазная основность к протону или сродство к протону примерно для 1000 нейтральных и анионных оснований (см. I—3 для обзора). Газофазная основность относительно других электрофилов известна^{4—II} для намного более ограниченного набора оснований.

Согласно концепции жестких и мягких кислот и оснований^{12, 13}, интенсивность взаимодействия между льюисовскими основанием и кислотой (см. ур. (2)) определяется двумя характеристиками, "жесткостью" и "мягкостью" обоих партнеров*. Естественно, что соотношение жесткой и мягкой компонент для последних может меняться в широких пределах в зависимости от их химической природы. Это, однако, равносильно изменению формального механизма взаимодействия данной кислоты (основания) с основаниями (кислотами) различной природы. Поэтому вряд ли можно ожидать, что сродство или газофазная основность оснований к различным по своей химической структуре, а следовательно, и по жесткости и мягкости электрофилами меняются симбатно или даже линейно друг с другом. Сказанное в равной мере правомочно и в случае сравнения сродства и газофазной основности оснований к протону — наиболее типичной жесткой кислоте Льюиса — со сродством или основностью к электрофилам^{4—II}, которые отличаются сравнимой или даже доминирующей мягкой компонентой в общую энергетику донорно-акцепторного взаимодействия. Поэтому в общем случае следует ожидать, что линейная зависимость типа

* Нередко "жесткое" воздействие идентифицируют с электростатическим, а "мягкое" — с ковалентным взаимодействием.

$$GB(B, E^+) = a + bGB(B, H^+), \quad (3)$$

где a и b — постоянные
будет соблюдаться лишь для ограниченных серий структурно-род-
ственных оснований, отличающихся приближенным постоянством
относительных вкладов жесткой и мягкой компонент в общем из-
менении свободной энергии или энтальпии донорно-акцепторного
взаимодействия по схеме (2).

Таблица I

Сравнение относительной газофазной основности оснований
к протону с их основностью к Al^+ в рамках уравн. (3)*

№ пп	Серия	a	-b	r	s	n
I.	Все точки из рис. I.	10.43 (0.19)	0.675 (0.021)	0.980	1.4	43
2.	Альдегиды, кетоны, простые эфиры, нитрилы.	9.68 (0.21)	0.650 (0.024)	0.982	1.3	29
3.	Альдегиды, кетоны, прос- тые эфиры	9.6 (0.2)	0.629 (0.029)	0.980	1.4	21
4.	Нитрилы	10.6 (0.3)	0.738 (0.027)	0.996	0.6	8
5.	Карбоновые кислоты, ами- ды, сложные эфиры.	11.98 (0.13)	0.725 (0.014)	0.997	0,6	14

* a и b — регрессионные коэффициенты из ур. (3), в скоб-
ках указаны их доверительные интервалы; r — коэффициент
корреляции, s — стандартное отклонение (в ккал/моль),
 n — число точек.

Сказанное иллюстрируется на рис. I и 2, где представле-
ны зависимости относительной основности многих оснований к
жесткой кислоте, протону^{1-3, 14}, от относительной газофаз-
ной основности к монокатиону Al^+ как сравнительно жесткому
электрофилу, с одной стороны^{10, 11} (см. табл. I), и от сред-
ства к ярко выраженной мягкой кислоте (присоединение двух
лигандов к Ni^+ , с другой стороны⁸).

В случае более жесткого Al^+ монокатиона, имеющего
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 (1s_0)$ конфигурацию, наблюдается гораздо более

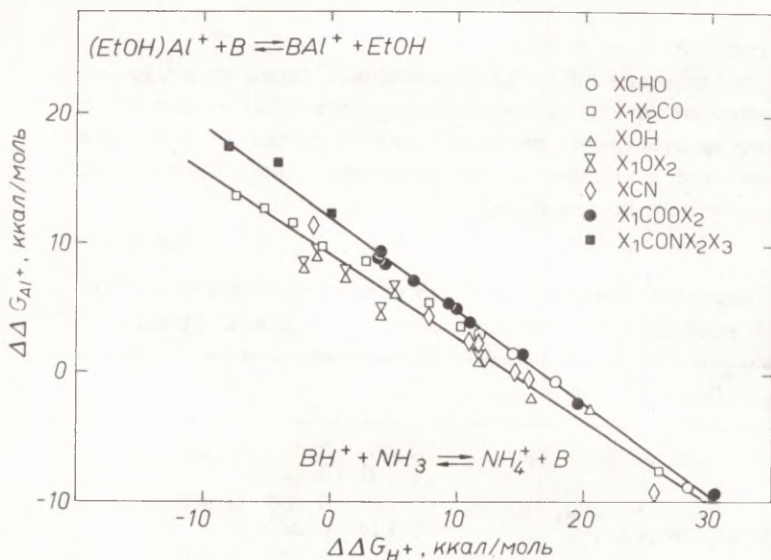


Рис. 1. Зависимость сродств некоторых кислородсодержащих оснований к Al^+ от их сродств к протону.

значительный параллелизм между сравниваемыми величинами. Как показывает корреляционная статистика из табл. I, большинство точек группируется около двух основных, практически параллельных прямых I и II (см. рис. 1 и ур. (2) и (5) из табл. I), сдвинутых относительно друг друга по оси ординат на ≈ 2 ккал/моль.

Отметим, что формально такая картина напоминает ситуацию в случае сравнения друг с другом величин PA и IP для кислородсодержащих соединений¹⁶, когда также от прямой, соответствующей кетонам, альдегидам, простым эфирам и спиртам, отклоняются карбонильные соединения, содержащие в непосред-

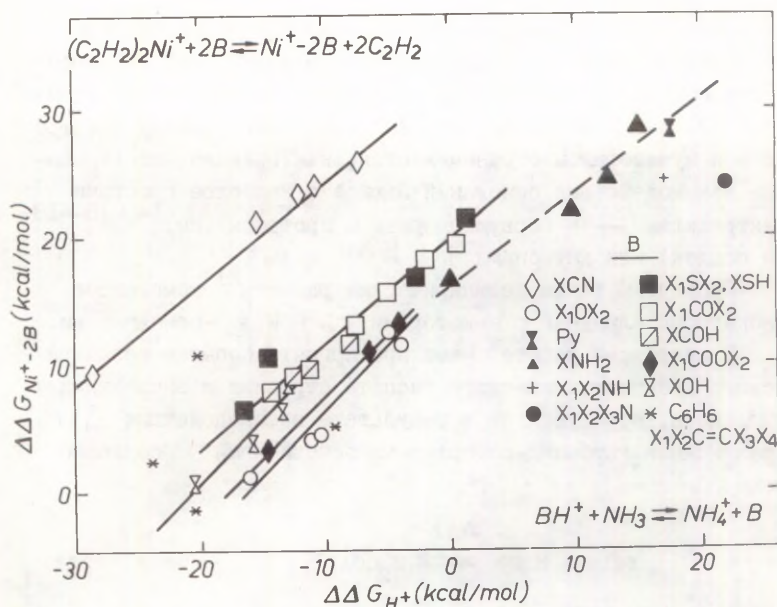


Рис. 2. Зависимость сродств некоторых оснований к Ni^+ (двухлигандное присоединение) от их сродств к протону.

ственной близости к $C=O$ группе электронодонорную группу NR_1R_2 , OH или OR .

Что касается сравнения основности различных оснований к типичному мягкому электрофилу Ni^+ , основное состояние которой имеет $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ (2D) конфигурацию с газофазной основностью к жесткому электрофилу-протону (рис. 2), то видно, что в этом случае отсутствует не только общая линейная зависимость между сравниваемыми величинами, но наблюдаются и многочисленные инверсии "привычных" рядов газофазной основности Бренстеда органических оснований (см. так-

же⁸.

На достаточно высоком уровне современные неэмпирические квантовохимические расчеты с целью количественной оценки энергетики процессов комплексообразования согласно схемам (1) и (2) и для выяснения строения комплексов между электрофилом и нуклеофилом ограничиваются, как правило, исследованием взаимодействия оснований Льюиса с наиболее простыми электрофилами — в первую очередь с протоном (см. ^{14, 16–18} для ссылок) или катионами Li^+ ^{19, 20} и Na^+ ²⁰.

Проведены также неэмпирические расчеты²¹ комплексов монокатиона алюминия с некоторыми N, O и F-основаниями.

В настоящей работе* нами предпринята попытка неэмпирического квантовохимического расчета строения и энергетики комплексов, образующихся в результате взаимодействия Al^+ с различными карбонил-содержащими основаниями согласно схеме:



где величина $\Delta\Delta E$ представляет собой разность между соответствующими энергиями ΔE и ΔE^0 комплексообразования (энтропийным членом пренебрегают) данного (B) и стандартного (H_2CO) оснований с монокатионом алюминия.

Расчеты проведены с использованием систем программ Гауссиан 80²² и Гауссиан 82^{16, 23}, полная оптимизация геометрии частиц осуществлена методом градиентов.

Энергетика указанного процесса отражена в табл. 2, где наряду с нашими результатами для сравнения включены и некоторые результаты расчетов Джоргенсена²¹.

Полные энергии отдельных частиц и основные черты их геометрии приведены в табл. 3.

Из рис. 3 видно, что для всех использованных базисов вычисленные относительные энергии комплексообразования Al^+ с рассматриваемыми основаниями довольно тесно коррелируют—

* Некоторые предварительные результаты цитировались в работе¹¹.

ся с соответствующими экспериментальными величинами, измеренными в газовой фазе методом спектроскопии ИДР.

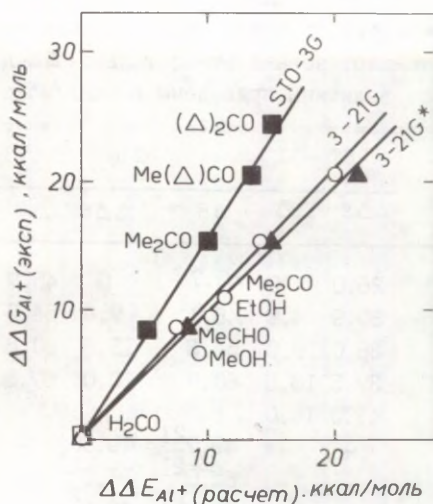


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных свободных энергий комплексообразования Al^+ с некоторыми основаниями (стандартное основание H_2CO) и вычисленных неэмпирическим методом (система Гауссиан-82) относительных энергий комплексообразования
базис: ■ - STO-3G, ○ - 3-21G, ▲ - 3-21G*

Наклоны соответствующих прямых в координатах $\Delta\Delta E_{\text{calc}} - \Delta\Delta G_{\text{exp}}$ составляют для STO-3G базиса — 0.64, для 3-21G базиса — 0.926, а для 3-21G* базиса — 1.0.

Из этого ясно, что расчеты в минимальном базисе явно недооценивают влияние строения на относительную стабильность комплексов Al^+ с исследуемыми основаниями и приводят к слишком заниженным изменениям энергии комплексообразования по мере замещения водородных атомов в молекуле H_2CO на алкильные или цикло-алкильные радикалы. Существенно улучшается согласие между экспериментом и теорией при использовании рас-

Таблица 2

Результаты неэмпирических квантовохимических расчетов энергетики равновесия (4) для различных базисов. Величина ΔE представляет собой абсолютную энергию комплексообразования между Al^+ и основанием B, величина $\Delta \Delta E$ стандартизована относительно ΔE для формальдегида. Все величины приведены в ккал/моль единиц.

Базис	STO-3G		3-21G		3-21G*		Эксперимент
Основание	ΔE	$\Delta\Delta E$	ΔE	$\Delta\Delta E$	ΔE	$\Delta\Delta E$	$\Delta\Delta G^{7,11}$
H ₂ CO	26.0	0	40.7	0	45.7	0	0
MeCHO	30.9	4.9	48.1	7.4	54.0	8.3	8.7
Me ₂ CO	36.0	10.0	54.3	13.6	60.6	14.9	15.3
cy-PrCOMe	39.5	13.5	60.7	20.0	67.5	21.8	21.4
cy-Pr ₂ CO	41.0	15.0	-	-	-	-	24.4
MeOH	-	-	49.7 ²¹	9.0 ²¹	-	-	-
Me ₂ O	-	-	52.0 ²¹	11.3 ²¹	-	-	-
EtOH	-	-	50.9 ²¹	10.2 ²¹	-	-	-

щепленного 3-21G базиса. Практически полное совпадение между экспериментально наблюдаемыми и предсказанными теорией эффектами строения достигается, однако, при использовании поляризационного 3-21G* базиса¹⁶, сконструированного из предыдущего базиса добавлением элементам третьего периода шести примитивных гауссовых функций d-симметрии.

Переход на более высокий уровень теории существенно сказывается и на предсказанной геометрии комплекса основания с Al^+ . Так, в случае комплексообразования с карбонилсодержащими соединениями STO-3G базис предсказывает угол $\angle COAl$ около 145° , в то время как на 3-21G и 3-21G* базисах этот угол практически неотличим от 180° . Комплексы Al^+ с карбонильными основаниями отличаются высокой степенью ионности связи OAl и относительно умеренным переносом заряда между взаимодействующими компонентами. Так, в среднем (3G-базис) формальный заряд на атоме алюминия в комплексах с

Неэмпирический расчет строения комплексов Al^+ катиона с некоторыми карбонил-
содержащими соединениями

Система	-E _{tot} (a.e.)			Примечания	
	STO-3G	3-21G	3-21G ^к		
1	2	3	4	5	6
1.	а) H ₂ COAl ⁺	351.2754	353.6349 ^а	353.6760	STO-3G: OAl=2.035Å, CO=1.23Å, CH=1.106Å, ∠HCO=121.3°, ∠COAl=144.8°. q _{Al} =0.836 a.e., q _O =-0.269 a.e.; 3-21G: OAl=1.928Å, CH=1.077Å, CO=1.234Å, ∠COAl=179.9°, ∠HCO=120.8°; 3-21G ^к : OAl=1.90Å, ∠COAl=178.9°
	б) H ₂ CO	112.3544 ^б	113.2218 ^б		
2.	а) Me(H)COAl ⁺	389.8754	392.4803 ^а	392.5227	STO-3G: OAl=1.98Å, CC=1.53Å, CO=1.23Å, CH(Me)=1.089Å, CH=1.109Å, ∠COAl=146.6°, ∠CCO=125.3°, ∠CCH=115.7°, q _{Al} =0.810 a.e. 3-21G: OAl=1.89Å, CO=1.245Å, CC=1.475Å, CH(Me)=1.078Å, CH=1.089Å, ∠COAl=178.2°, ∠CCO=124.6°, ∠CCH=117.0°, 3-21G ^к : OAl=1.86Å, CO=1.248Å, CC=1.475Å

1	2	3	4	5	6
					CH(Me)=1.077Å, CH=1.088Å, $\angle$ COAl=178.9°, $\angle$ CCO=124.4°, $\angle$ CCH=117.7°
	6) MeCHO	152.0553 ⁶			
3.	a) Me ₂ COAl ⁺	428.4736	431.3220	431.3651	STO-3G: OAl=1.95Å, CO=1.239Å, CH=1.087Å, $\angle$ CCH=110.9°, $\angle$ CCC=117.3°, $\angle$ CCO=120.3°, $\angle$ COAl=145.1°, q _{Al} =0.7913 a.e., q _O =-0.324 a.e. 3-21G*: OAl=1.83Å, CO=1.257Å, CH=1.08 8 Å, CC=1.49Å, $\angle$ CCC=118.6°, $\angle$ COAl=179.6°, $\angle$ CCO=120.7°, $\angle$ CCH=111.6°
	6) Me ₂ CO	189.5360 ⁶	190.8872 ⁶		
4.	a) cy-Pr(Me)COAl ⁺	504.4230	507.6743	507.7698	STO-3G: OAl=1.92Å, CO=1.23Å, CH=1.08Å, $\angle$ COAl=145.0°, 3-21G: OAl=1.89Å, CO=1.245Å, CC=1.51Å, $\angle$ COAl=177.0° 3-21G*: OAl=1.81Å, CO=1.250Å, CH=1.07Å, $\angle$ CCO=122.2°, $\angle$ COAl=175.4°
	6) cy-PrCOMe	265.4800	267.3260		STO-3G: CO=1.223Å, q _O =-0.233 a.e. 3-21G: CO=1.213Å, q _O =-0.5875 a.e.
5.	a) cy-Pr ₂ COAl ⁺	580.3700			STO-3G: OAl=1.92Å, CH=1.08Å, CO=1.25Å, CC=1.52, $\angle$ CCO=117.5°, $\angle$ COAl=144.6°, q _{Al} =0.774 a.e., q _O =-0.355 a.e.
	6) cy-Pr ₂ CO	341.4237			STO-3G: CO=1.22Å, C(cy-Pr)C(CO)=1.53Å,

1	2	3	4	5	6
					$CC(cy-Pr)=1.513\text{\AA}$, $CH=1.08\text{\AA}$, $\angle C(cy-Pr)CO=$ $= 121.1^\circ$, $q_O=-0.236$ а.е., $\mu=1.97D$
6.	а) CO_2Al^+	423.9730			$STO-3G$: $OAl=2.055\text{\AA}$, $CO=1.17\text{\AA}$, $\angle COAl=146.9^\circ$ $q_{Al}=0.840$ а.е., $q_O=-0.302$ а.е.
	б) CO_2	185.0681 ^б			
7.	Al^+	238.8801	240.3483 ^а	240.3814	

а - См. также работу²¹

б - См. также работы^{14, 17, 18}

H_2CO , Me_2CO , $(\Delta)_2\text{CO}$ составляет около 0.8 единиц заряда электрона, в то время как в протонированных формах последних ¹⁸ положительный заряд на атоме водорода, связанного с атомом кислорода, более чем в два раза меньше. Длина C—O связи в Al^+ -комплексх альдегидов и кетонов (1.23—1.25 Å) также только лишь незначительно больше, чем в свободных основаниях. (1.21—1.22 Å), в то время как при протонировании она составляет, по нашим расчетам, около 1.3 Å.

Заканчивая краткое рассмотрение указанной проблемы следует заметить, что по сравнению с исследованием реакции переноса протона в газовой фазе как экспериментальное, так в особенности и теоретическое изучение аналогичных, весьма важных с точки зрения теории и практики реакций переноса электрофила (2) развито пока еще незаслуженно слабо.

Литература

1. R.W. Taft, *Phys. Org. Chem.*, **14**, 248 (1983).
2. S.G. Lias, J.F. Liebman, R.D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 695 (1984).
3. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, гл. 5 в книге: *Ионно-молекулярные реакции в газовой фазе*. В.А. Мазунов (ред.), Наука, Уфа, 1987.
4. R.H. Staley, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5920 (1975).
5. R.L. Woodin, J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 501 (1978).
6. J.S. Uppal, R.H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1229 (1982).
7. J.S. Uppal, R.H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1235 (1982).
8. M.M. Kappes, R.H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1813 (1982).
9. M.M. Kappes, R.H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1819 (1982).
10. R.W. Jones, R.H. Staley, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1387 (1982).
11. J.-F. Gal, R.W. Taft, R.T. McIver, Jr., *Spectros. Int. J.*, **3**, 96 (1984).
12. R.G. Pearson, *Hard and Soft Bases*, Strondenburg, Dowden, 1973.

13. R.S. Draga, B.B. Wayland, J. Am. Chem. Soc., 87, 3571 (1965).
14. И.А. Коппель. Влияние строения на сродство к протону и потенциалы ионизации органических соединений, диссертация. Москва, ИХФ АН СССР, 1986.
15. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., 17, 460 (1980).
16. W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, Ab initio MO Theory, J. Wiley, New York, 1986.
17. R.A. Whiteside, M.J. Frisch, J.S. Binkley, D.J. DeFrees H.B. Schlegel, K. Raghavachari, J.A. Pople, Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive, 2nd Ed., Pittsburgh, CMU, 1981.
18. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, В.А. Палым. Реакц. способн. орган. соедин., 22, 3(1985).
19. J.E. DelBene, M.J. Frisch, K. Raghavachari, J.A. Pople, P.v.R. Schleyer, J. Phys. Chem., 87, 73 (1983).
20. S.F. Smith, J. Chandrasekhar, N.L. Jorgensen, J. Phys. Chem., 86, 3308 (1982).
21. S.F. Smith, J. Chandrasekhar, W.L. Jorgensen, J. Phys. Chem., 87, 1898 (1983).
22. J.S. Binkley, R.A. Whiteside, R. Krishnan, et al., 1981, 1982, Bloomington, Indiana, QCPE: No 406, 437, 500.
23. R.F. Hout, M.M. Frankl, E.S. Blurock, B.A. Levi, S.K. Pollack, W.J. Pietro, Irvine, California, UCI, 1977-1982.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Е.М. Гаврылив, Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг. Влияние растворителей на кинетику гомолитических реакций. I. Термолиз эфиров перкислот.....	5
Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг, Е.М. Гаврылив. Влияние растворителей на кинетику гомолитических реакций. II. Некоторые затруднения при применении принципа линейности свободных энергий. Отклонения от уравнения Гаммета.....	16
Р.Г. Макитра, О.И. Макогон, Я.Н. Пириг. Сопоставление сольватационных эффектов в реакциях эпексидирования и окисления надуксусной кислотой.	25
Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг. Растворимость газов. I. Обобщение влияния свойств растворителей на растворимость в них газов посредством многопараметровых уравнений линейности свободных энергий.	30
И.В. Шахкельдян, С.С. Гитис, А.И. Глаз. Исследование влияния среды на скорость разложения 6,8-динитро-1,4-диоксапири [4,5] дека-6,9-диената натрия.	40
Б.Н. Баженов, В.А. Баранский. Особенности применения соотношений ЛСЭ и ППД к кинетическим характеристикам параллельных реакций.	48
Т.И. Арсеньева, А.Н. Гайдукевич, Г.П. Казаков, А.А. Кравченко, Е.Н. Свечникова. Реакционная способность ароматических и гетероциклических производных гидразина. У. Исследование связи ИК-спектров и кинети-	

ческих характеристик реакции апилирования производных 6-хлор-9-гидразиноакридина.	64
Н.К. Ченас, Ю.Ю. Канапенене, Ю.Ю. Кулис. Кинетика окисления NADH одноэлектронными акцепторами.	71
Д.А. Опарин, В.А. Шалыгина. Влияние структурных факторов на устойчивость и спектральные характеристики 3,3-дифенил-1-арилтиофталилиевых ионов.	77
Л.П. Дрижд, В.А. Михайлов, А.В. Скрыпка, В.А. Савёлова. Реакции производных имидовых кислот с нуклеофильными реагентами. Кинетика и механизм взаимодействия циклических имидоилхлоридов с ариламинами в ацетонитриле....	84
У.Х. Мёльдeр, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель. Фотоэлектронные спектры молекул. 7. Альдегиды.	94
И.А. Коппель. Ab initio LCAO MO расчеты молекул. У. Комплексообразование монокатиона алюминия с карбонилсодержащими основаниями.	113

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XXIV. Вып. I(85). Март 1987.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пликооли, 18.

Ответственный редактор В. Пальм.

Подписано к печати 17.09.1987.

МВ 08863.

Формат 60x84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 7,44.

Печатных листов 8,0. Учетно-издательских листов 7,04.

Тираж 400.

Заказ № 622.

Цена 1 руб. 40 коп.

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