

ISSN 0494-7304  
0375-9520



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIII  
ВЫП. I(81)  
Март. 1986

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIII

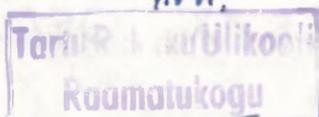
ВЫП. 1(81)

Март 1986

ТАРТУ

Редакционная коллегия:  
В.А. Пальм (отв. редактор)  
И.А. Коппель  
А.И. Тальвик

KUSTUTATUD



РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.  
Том XXIII. Вып. I(81). Март 1986.  
На русском языке.  
Тартуский государственный университет.  
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Вликооли, 18.  
Ответственный редактор В. Пальм.  
Подписано к печати 9.06.1986.  
ИВ 03332.  
Формат 60x84/16.  
бумага писчая.  
Машинопись. Ротапринт.  
Условно-печатных листов 6,28.  
Печатных листов 6,75. Учетно-издательских листов 5,70.  
Тираж 400.  
Заказ № 563.  
Цена 85 коп.  
Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.

## 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.
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 приложить 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 (например, 10.5 вместо 10,5);

- б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
- в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающей разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.п.).
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 года, название сборника следует писать в виде "Reakts. sposobn. organ. soedin.", после 1975 г. -- "Organic Reactivity".
10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЕКСАБРОМ- И 5.5-ДИМЕТОКСИ-  
ТЕТРАБРОМЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ В РЕАКЦИИ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА  
С *N*-ПОЛИБРОМСОДЕРЖАЩИМИ ФЕНИЛМАЛЕИНИМИДАМИ

А.М. Мустафаев, С.Н. Новиков, М.М. Гусейнов, Н.Р. Адигезалов

Институт хлорорганического синтеза АН Азерб. ССР, г.Сумгаит

Поступило 15 мая 1984 г.

Изучена реакционная способность гексабромциклопентадиена и 5.5-диметокситетрабромциклопентадиена в реакции диенового синтеза с *N*-полибромсодержащими фенилмалеинимидами. Показано, что активность изученных систем определяется совокупностью орбитальных донорно-акцепторных взаимодействий и энергий локализации. В реакциях *N*-полибромсодержащих фенилмалеинимидов с гексабромциклопентадиеном и 5.5-диметокситетрабромциклопентадиеном соблюдается "аномальное" соотношение между активностью и селективностью реагентов: более активный адденд более селективен.

Ранее проведенное нами изучение реакционной способности гексабромциклопентадиена (ГБЦПД) и 5.5-диметокситетрабромциклопентадиена (ДМТБЦПД) в реакции диенового синтеза с *N*-арилмалеинимидами и другими диенофилами показало, что в этих реакционных сериях ГБЦПД реагирует по типу "диен-акцептор, диенофил-донор", а в случае ДМТБЦПД наблюдается реакция типа "диен-донор, диенофил-акцептор" I-3.

В продолжении этих исследований в данной работе изучена реакционная способность ГБЦПД и ДМТБЦПД в реакции диенового синтеза с *N*-полибромсодержащими фенилмалеинимидами (IIIa-в) в хлорбензоле.



новления, первая из которых ( $E_{I/2} = -0,29 + -0,32$ ), отвечающая восстановлению атома брома в ароматическом ядре, налагается на волну восстановления ГБЦД при их совместном определении; вторая волна ( $E_{I/2} = -1,82 + -1,91$ ) восстановления двойной связи остается при этом незатронутой. Поэтому при изучении кинетики реакции взаимодействия ГБЦД с диенофилами (Ш а-в) ход реакции контролировали по изменению высоты второй волны восстановления диенофилов. Однако, в случае ДМТБЦД такого наложения не наблюдалось и контроль за ходом реакции осуществляли по убыванию концентрации ДМТБЦД.

Таблица I.

Сродство к электрону  $\Pi$ -полибромсодержащих фенил-малеинимидов, ГБЦД и ДМТБЦД.

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$ , нм	$\nu_{\text{пз}}$ , Эв	$E_a$ , Эв
$\Pi$ -(п-бромфенил)малеинимид (Ш) *	465	2.66	0.12
$\Pi$ -(2,4,6-трибромфенил)малеинимид (Ша)	480	2.58	0.20
$\Pi$ -(2,3,4,6-тетрабромфенил)-малеинимид (Шб)	497	2.49	0.29
$\Pi$ -пентабромфенилмалеинимид (Шв)	523	2.37	0.41
гексабромциклопентадиен (I)*	600	2.07	0.73
5.5-диметокситетрабромциклопентадиен (II) *	$\leq 400$	$\geq 3.103$	$\leq -0.303$

\* Примечание: данные для соединений (I, II, III) взяты из работ I.

Ранее кинетика реакции взаимодействия ГБЦД и ДМТБЦД с N-(п-бромфенил)малеинимидами была изучена спектрофотометрическим методом <sup>1</sup>, полученные данные мы сравнивали с данными кинетики тех же реакций, полученных полярографическим методом. Результаты спектрофотометрических и полярографических измерений, как и следовало ожидать, практически не отличаются друг от друга.

Константы скорости реакции рассчитывали по методу <sup>6</sup>, используя кинетические уравнения для бимолекулярных реакций <sup>7</sup>. Прямолинейная зависимость между логарифмами констант скоростей реакции и обратной температурой указывает на подчиняемость изученной реакции уравнению Аррениуса, на основании чего определяли значения кинетических и термодинамических параметров активации.

Данные по константам скоростей реакции ГБЦД и ДМТБЦД с диенофилами (Ша-в) и кинетические параметры активации приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Характеристика реакции Дильса-Альдера гексабром- и 5.5-диметокситетрабромциклопентадиенов с N-полибромсодержащими фенилмалеинимидами (Ш а-в) в хлорбензоле.

Реагенты	$K \cdot 10^5, \text{ л/моль.сек}$			$E_A,$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\lg A$	$\Delta H,^\ddagger$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$-\Delta S,^\ddagger$ $\frac{\text{Дж}}{\text{мольград}}$
	70°C	80°C	90°C				
I, Ш	1.54	3.06	5.82	64.0	4.9	60.6	165.5
I, Ша	0.89	1.74	2.98	67.0	5.2	64.0	195.6
I, Шб	0.45	0.94	1.91	74.8	6.0	71.9	188.1
I, Шв	0.25	0.54	1.12	78.2	6.3	75.2	184.3
П, Ш	40.0	61.8	94.6	43.0	3.2	40.1	201.9
П, Ша	21.6	33.8	45.1	45.9	2.3	43.0	216.5
П, Шб	10.7	16.8	30.7	57.3	3.7	54.3	205.2
П, Шв	6.2	10.5	17.6	59.3	3.8	56.3	203.4

\* Примечание: величины констант скоростей для ГБЦПД и ДМТБЦПД с N-(п-бромфенил) малеинимидом(Ш) взяты из работ I.

Реакции характеризуются небольшими энергиями активации и большими отрицательными величинами энтропии активации, обычными для реакции Дильса-Альдера.

Из данных табл.2 видно, что проявляется четкая тенденция к уменьшению реакционной способности ГБЦПД с увеличением электроноакцепторных свойств диенофилов(Ш а-в)(см.табл.1), что является свидетельством протекания этих реакций по типу "диен-акцептор, диенофил- донор".

Уменьшение реакционной способности ГБЦПД по-сравнению с ДМТБЦПД можно объяснить как ослаблением энергии донорно-акцепторных взаимодействий, так и повышенным сопряжением с ГБЦПД. Следовательно, в реакции диенового синтеза ГБЦПД с N-полибромсодержащими фенилмалеинимидами факторы донорно-акцепторного взаимодействия и эффект локализации изменяются симбатно, и относительная активность аддендов в этой реакционной серии определяется обоими факторами. Замещение же двух геминальных атомов брома в ГБЦПД на электронодонорные метоксигруппы приводит к увеличению реакционной способности ДМТБЦПД по-сравнению с ГБЦПД.

Из сопоставления электроноакцепторных свойств реагентов (табл.1) видно, что абсолютная величина сродства к электрону ( $E_a$ ) у диенофилов (Ш а-в) меньше, чем у ГБЦПД, но больше, чем у ДМТБЦПД, т.к. последний является более электронодонорным по-сравнению с ГБЦПД и соединений (Ш а-в).

Для подтверждения донорного характера ДМТБЦПД мы изучали соотношение "активность-селективность" в реакциях ГБЦПД и ДМТБЦПД с диенофилами Ш(а-в).

Известно, что когда относительная реакционная способность аддендов контролируется их донорно-акцепторными свойствами, это означает, что более активный реагент должен быть более селективным<sup>8</sup>

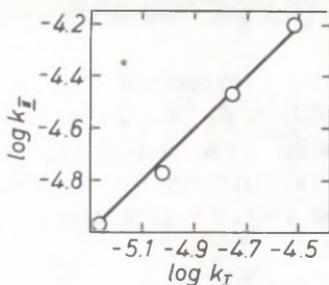


Рис. I. Зависимость между реакционной способностью ДМТБЦД (II) и ГБЦД (I) в реакциях с *N*-полибромсодержащими фенилмалеинимидами (III а-в),

Полученные результаты показывают (рис. I), что ДМТБЦД является более активным диеном, он и более селективен по сравнению с ГБЦД — тангенс угла наклона корреляционной прямой равен 1.03, т.е. соблюдается "аномальное" соотношение между активностью и селективностью. Заметное увеличение реакционной способности ДМТБЦД по сравнению с ГБЦД можно объяснить как повышением энергии донорно-акцепторного взаимодействия, так и понижением энергии  $\pi$ -делокализации в ДМТБЦД.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ-спектры поглощения комплексов с переносом заряда  $N, N, N', N'$ -тетраметил-пара-фенилендиамин и диенофилов (III а-в) сняты на спектрофотометре "СФ-18".

Для кинетических измерений использовали свежеприготовленные образцы ГБЦД, ДМТБЦД и *N*-полибромсодержащие фенилмалеинимида. Чистоту исходных соединений контролировали методом ТСХ на незакрепленном слое силикагеля марки "КСК" в системе бензол-дихлорэтан-уксусная кислота (4:1.5:1) с проявлением в парах иода.

Диеновый синтез проводили в ампулах при молярном соотношении ГБЦД к диенофилу (III а-в) 1:2, а в случае ДМТБЦД к

диенофилу (Ша-в) 2:1 в хлорбензоле при температуре 70,80, 90°C соответственно.

Константы скорости второго порядка определяли полярографическим методом по изменению концентрации аддендов на полярографе "ОН-101". Приведенные величины вычислены как средние из 3-4 параллельных опытов.

#### Л и т е р а т у р а

1. А.М.Мустафаев, Н.Р.Адигезалов, В.Д.Киселев, А.И.Коновалов, М.М.Гусейнов, ЖОрХ, 16, 2549 (1980).
2. А.М.Мустафаев, М.М.Гусейнов, Н.Р.Адигезалов, М.А.Мамедова, К.М.Гасанова, ЖОрХ (в печати).
3. А.М.Мустафаев, Н.А.Алекперов, М.М.Гусейнов, А.Б.Имамалиев, С.И.Мехтиев, ЖОрХ, 21, 1691 (1985).
4. А.И.Коновалов, Доктор.диссертация, Казанский гос.универ. им. В.И.Ульянова-Ленина (1973).
5. G. Briegleb, *Angew. Chem. Intern.*, Ed., 2, 617 (1964).
6. Н.Ф.Мусаева, М.С.Салахов, Р.С.Салахова, В.С.Умаева, Т.А. Копылова, Реакц.способ.орг.соед., №3, 398 (1979).
7. Н.М.Эмануэль, Д.К.Кнорре, Курс химической кинетики, Изд. "Вш", (1969).
8. А.И.Коновалов, Успехи химии, №11, 1852, (1983).

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $\alpha$ -ГАЛОГЕНДЕЗОКСИБЕНЗОИНОВ С  
АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ. 3. СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ  
РЕАГЕНТОВ

Ж.П.Пискунова, В.Н.Матвиенко, А.Ф.Попов, Н.М.Олейник,  
И.Н.Шило

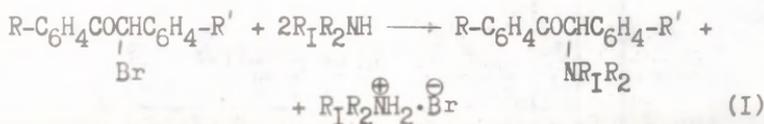
Институт физико-органической химии и углекими АН УССР,  
г.Донецк  
Донецкий государственный университет, г.Донецк

Поступило 24 января 1986 г.

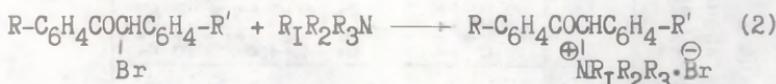
Изучена кинетика реакций замещенных  $\alpha$ -бромдезоксисбензоинов ( $R-C_6H_4-COCHBrC_6H_4-R'$ ) с алифатическими аминами в ацетонитриле при 25°C. Установлены количественные закономерности влияния заместителей в субстрате и структуры амина на скорость их взаимодействия. Полученные результаты согласуются с предположением о протекании процесса образования  $\alpha$ -аминокетонов через комплекс Дьюара-Уинстейна.

В продолжение работ<sup>1,2</sup> по исследованию влияния различных факторов (структура нуклеофила, природа уходящей группы в электрофиле, температура, характер среды) на скорость реакций нуклеофильного замещения в  $\alpha$ -галогендезоксисбензоинах с целью выяснения их механизма в настоящей работе рассмотрена проблема совместного влияния строения реагентов (заместители у атома азота в амине и в обоих ядрах  $\alpha$ -бромдезоксисбензоина) на кинетику данных процессов.

Взаимодействие всех исследованных в настоящей работе замещенных  $\alpha$ -бромдезоксисбензоинов с первичными и вторичными алифатическими аминами в ацетонитриле протекает количественно и необратимо в соответствии с уравнением:



В случае же третичных аминов\*) уравнение имеет вид:



Константы скорости второго порядка (первого по каждому реагенту) для исследованных реакций приведены в табл. I.

Влияние природы радикалов R и R' в α-бромдезоксibenзоинах удовлетворительно описывается (табл. 2) уравнениями (3) и (4) соответственно:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^0 \delta^0 \quad (3)$$

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^{0'} \delta^0 + \rho_R^+ \delta_R^+ \quad (4)$$

Величина  $\rho^0$ , определяемая сравнительно надежно (средняя ошибка 16%, максимальная — 23%), во всех случаях положительна, что свидетельствует о содействии реакции акцепторных и препятствии — донорных заместителей R. Аналогичный вывод можно было бы сделать и о влиянии заместителей R' по индукционному механизму. Однако сравнительно низкие значения  $\rho^{0'}$  и большие ошибки в их определении (средняя 33%, максимальная — 82%) заставляют отнестись к нему с определенной осторожностью. Более надежные выводы об электронном влиянии заместителей R' можно сделать на основании величин  $\rho_R^+$  (средняя ошибка в определении 10%, максимальная — 16%), которые свидетельствуют, что указанное влияние противоположно действию заместителей R. Здесь важно подчеркнуть, что аналогичная картина наблюдается и для взаимодействия замещенных α-бромдезоксibenзоинов с п-толуидином в нитробензоле, где величина

\*) Изучена реакция с триметиламином. Особенности взаимодействия с другими третичными аминами см. в I.

Таблица I

Константы<sup>а)</sup> скорости реакции  $k \cdot 10^2$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>)  $\alpha$ -бромдезоксibenзоинов  
( $R-C_6H_4COCHBrC_6H_4-R'$ ) с алифатическими аминами в ацетонитриле, 25°C

№ пп	Амин	R=R' <sup>б)</sup>	R' = H				R = H						
			4-CH <sub>3</sub> O	4-CH <sub>3</sub>	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	4'-CH <sub>3</sub> O	4-CH <sub>3</sub>	4'-Br	4'-NO <sub>2</sub>	3'-CH <sub>3</sub>	3'-Cl	3'-Br
I	MeNH <sub>2</sub>	19,6	14,1	15,9	24,7	38,7	91,0	32,8	37,1	45,8	20,5	28,1	27,9
2	EtNH <sub>2</sub>	7,68	4,48	4,76	8,62	13,6	26,4	10,6	10,8	15,9	9,12	12,3	10,4
3	i-PrNH <sub>2</sub>	1,18	0,837	0,985	1,44	2,32	4,48	1,68	1,81	2,35	1,13	1,53	1,59
4	BuNH <sub>2</sub>	8,36	6,13	6,54	11,3	14,1	35,6	13,1	14,8	18,4	8,20	10,7	12,2
5	c-HexNH <sub>2</sub>	2,18	1,54	1,57	2,71	3,88	8,37	3,04	3,24	4,09	2,09	2,53	2,63
6	Me <sub>2</sub> NH	108	63,9	81,9	121	154	464	149	149	145	93,7	103	104
7	Et <sub>2</sub> NH	1,67	0,995	1,32	1,82	2,68	8,63	2,76	2,39	2,83	1,61	2,06	2,03
8	MePrNH	19,1	12,3	14,6	20,5	29,9	98,0	31,6	28,4	24,9	17,5	18,3	19,8
9	Bu <sub>2</sub> NH	2,00	1,52	1,56	2,30	3,04	10,9	3,39	2,88	3,32	2,01	2,03	2,22
10	i-Bu <sub>2</sub> NH	0,731	0,556	0,655	0,792	1,01	4,53	1,29	0,947	0,897	0,742	0,721	0,722
11	Пиперидин	93,3	55,0	58,2	93,3	146	382	134	142	113	84,6	102	99,7
12	Me <sub>3</sub> N	2,06	1,72	1,57	2,24	3,09	17,1	3,80	3,12	2,07	1,99	1,92	1,93

а) Ошибки определения констант не превышают 7%.

б) Приведены данные работы<sup>2</sup>.

Таблица 2

Параметры уравнений (3) и (4) для реакций  $\alpha$ -бромдезоксibenзоинов ( $R-C_6H_4COCHBrC_6H_4-R'$ ) с алифатическими аминами в ацетонитриле, 25°C

№№ п/п	Амин	R' = H				R = H				
		lg k <sub>0</sub>	$\rho^0$	s	R	lg k <sub>0</sub>	$\rho^{0'}$	$-\rho_R^+$	s	R
I	MeNH <sub>2</sub>	-0,67±0,02	0,98±0,13	0,05	0,97	-0,67±0,03	0,45±0,09	1,19±0,13	0,06	0,97
2	EtNH <sub>2</sub>	-1,13±0,02	1,11±0,16	0,05	0,97	-1,07±0,03	0,37±0,09	0,90±0,14	0,06	0,95
3	i-PrNH <sub>2</sub>	-1,89±0,02	0,96±0,13	0,05	0,98	-1,92±0,03	0,40±0,07	1,06±0,10	0,05	0,98
4	BuNH <sub>2</sub>	-1,05±0,03	0,82±0,19	0,07	0,93	-1,06±0,03	0,44±0,08	1,15±0,12	0,06	0,97
5	c-HexNH <sub>2</sub>	-1,64±0,02	0,94±0,13	0,05	0,97	-1,67±0,03	0,36±0,08	1,07±0,12	0,06	0,97
6	Me <sub>2</sub> NH	0,00±0,03	0,78±0,18	0,07	0,93	0,00±0,03	0,22±0,08	1,17±0,12	0,06	0,98
7	Et <sub>2</sub> NH	-1,79±0,03	0,88±0,16	0,06	0,95	-1,77±0,03	0,31±0,09	1,25±0,13	0,06	0,98
8	MePrNH	-0,73±0,02	0,83±0,12	0,04	0,97	-0,73±0,03	0,18±0,09	1,26±0,13	0,06	0,98
9	Bu <sub>2</sub> NH	-1,69±0,02	0,70±0,10	0,03	0,97	-1,70±0,04	0,25±0,11	1,29±0,17	0,08	0,96
10	i-Bu <sub>2</sub> NH	-2,13±0,02	0,51±0,10	0,03	0,95	-2,13±0,03	0,11±0,09	1,33±0,14	0,06	0,98
11	Пиперидин	-0,07±0,02	0,96±0,12	0,04	0,98	-0,04±0,02	0,19±0,04	1,10±0,06	0,03	0,99
12	Me <sub>3</sub> N	-1,68±0,02	0,64±0,08	0,03	0,97	-1,69±0,02	0,06±0,06	1,57±0,10	0,04	0,99

$\rho^0 = 0,75^3$ , а  $\rho^{01} = 0,11 \pm 0,04^{\text{ж}}$  и  $\rho_R^+ = -1,59 \pm 0,06^{\text{ж}}$ ).

Для количественной оценки влияния структуры алифатических аминов на скорость их реакций использовано уравнение (5),

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma \delta^* + \delta E_N, \quad (5)$$

где  $\Sigma \delta^*$  характеризует индукционное влияние углеводородных фрагментов, присоединенных к атому азота,  $E_N$  — стерическую доступность этого атома, величины  $\rho^*$  и  $\delta$  — чувствительность реакции к названным эффектам<sup>5</sup>. Ранее на примере реакций аминолиза незамещенных  $\alpha$ -галогендезоксibenзоинов<sup>1,2</sup>, было показано, что уравнению (5) подчиняются только данные для реакций первичных и вторичных алкиламинов. Последнее связывается с возможностью взаимодействия этих и третичных аминов с  $\alpha$ -галогендезоксibenзоинами по различным механизмам<sup>1,2</sup>. Аналогичная ситуация — неподчинение результатов для реакций с участием третичных аминов закономерностям, полученным в случае первичных и вторичных аминов, — наблюдается и для рассматриваемых в настоящей работе процессов.

Результаты обработки данных табл. I (№№ I–II) показывают (см. табл. 3), что характер влияния радикалов в первичных и вторичных аминах почти не зависит от природы заместителей в ароматических ядрах  $\alpha$ -бромдезоксibenзоинов, хотя некоторая тенденция падения величин  $\rho^*$  с ростом акцепторности  $R^1$  имеет место (рис. 1). Наблюдается также изменение  $\rho^0$  и, особенно  $\rho^{01}$  (табл. 2), при переходе от одного амина к другому (рис. 2). Таким образом, можно говорить о взаимозависимости электронного влияния заместителей в амине и субстрате (прежде всего  $R^1$ ) на скорость процесса. Количественную оценку этого влияния можно получить при помощи уравнения (6), в котором  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — коэффициенты, характеризующие взаимное электронное влияние заместителей в субстрате и в амине:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^0 \delta^0(R) + \rho^{01} \delta^0(R') + \rho_R^+ \delta_R^+(R') + \rho^* \Sigma \delta^* + \delta E_N + \alpha_1 \delta^0(R) \Sigma \delta^* + \alpha_2 \delta^0(R') \Sigma \delta^* \quad (6)$$

ж) Рассчитано нами по данным работы<sup>4</sup>.

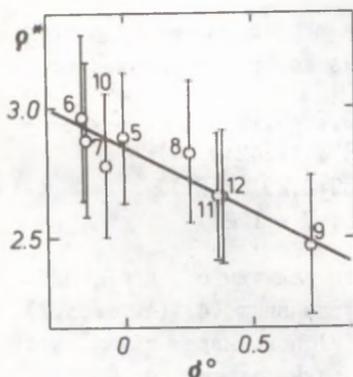


Рис.1. Зависимость величин  $\rho^*$  от  $\delta^0$  заместителей  $R'$  в  $\alpha$ -бромдезоксibenзоинах при взаимодействии с аминами в ацетонитриле, 25°C. Нумерация точек соответствует табл.3.

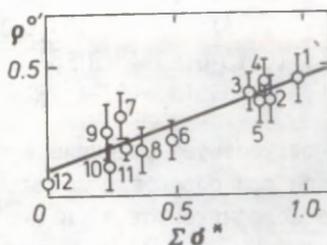


Рис.2. Зависимость величин  $\rho^{01}$  от  $\Sigma\delta^*$  для радикалов у атома азота в аминах при их взаимодействии с замещенными  $\alpha$ -бромдезоксibenзоинами в ацетонитриле, 25°C. Нумерация точек соответствует табл.2.

Таблица 3

Параметры уравнения (6), описывающего влияние структуры первичных и вторичных аминов ( $N = II$ ) на скорость их реакций с  $\alpha$ -бромдезоксibenзоинами ( $R-C_6H_5COCHBrC_6H_5-R'$ ) в ацетонитриле, 25°C

№№ пп	R и R'	$\lg k_0$	$\rho^*$	$\delta$	S	R
1	4-CH <sub>3</sub> O	1,17±0,28	2,75±0,30	1,42±0,11	0,18	0,98
2	4-CH <sub>3</sub>	1,80±0,28	2,80±0,30	1,42±0,11	0,18	0,98
3	4-Cl	2,14±0,24	2,72±0,26	1,46±0,10	0,15	0,98
4	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,99±0,26	2,75±0,28	1,45±0,11	0,17	0,98
5	H	2,03±0,26	2,89±0,28	1,48±0,11	0,17	0,98
6	4'-CH <sub>3</sub> O	2,68±0,31	2,97±0,33	1,42±0,13	0,20	0,97
7	4-CH <sub>3</sub>	2,18±0,28	2,88±0,30	1,44±0,11	0,18	0,98
8	4-Br	2,20±0,27	2,83±0,29	1,50±0,11	0,17	0,98
9	4-NO <sub>2</sub>	1,96±0,25	2,47±0,27	1,42±0,10	0,16	0,98
10	3'-CH <sub>3</sub>	1,93±0,27	2,78±0,29	1,45±0,11	0,17	0,98
11	3'-Cl	1,95±0,24	2,66±0,25	1,45±0,10	0,15	0,98
12	3'-Br	1,94±0,25	2,66±0,27	1,46±0,10	0,16	0,98

При обработке по этому уравнению представленных в табл. I данных получена зависимость (7), из которой следует, что

$$\lg k = 1,93 + (1,19 \pm 0,24)\delta^0(R) - (0,16 \pm 0,19)\delta^0(R') - (0,47 \pm 0,11)\delta_R^+(R') - (2,80 \pm 0,12)\Sigma\delta^* + (1,43 \pm 0,04)E_N + (0,13 \pm 0,65)\delta^0(R)\Sigma\delta^* + (0,59 \pm 0,29)\delta^0(R')\Sigma\delta^* \quad (7)$$

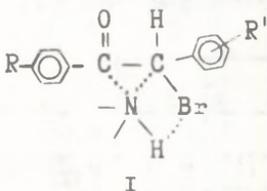
(s = 0,24; R = 0,95; N = 132)

здесь отсутствует различие в знаках величин  $\rho^{O'}$  и  $\rho_R^+$ , наблюдаемое при обработке данных по уравнению (4) (см. табл. 2). Анализ коэффициентов в уравнении (7) показывает также, что величины  $\rho^{O'}$  и  $\alpha_1$  в нем статистически незначимы. Обработка данных без учета незначимых членов  $\rho^{O'}\delta^0(R')$  и  $\alpha_1\delta^0(R)\Sigma\delta^*$  практически не изменяет величины значимых параметров (ср. значения  $\rho^0$ ,  $\rho_R^+$ ,  $\rho^*$ ,  $b$ ,  $\alpha_2$  в уравнениях (7) и (8)).

$$\lg k = 1,94 + (1,20 \pm 0,20)\delta^0(R) - (0,54 \pm 0,11)\delta_R^+(R') - (2,78 \pm 0,11)\Sigma\delta^* + (1,44 \pm 0,04)E_N + (0,34 \pm 0,14)\delta^0(R')\Sigma\delta^* \quad (8)$$

(s = 0,22; R = 0,96; N = 132)

На основании полученных результатов можно сделать заключение, что переходное состояние рассматриваемых реакций имеет структуру комплекса Дьюара-Уинштейна<sup>6</sup> (I), где атом



азота амина одновременно взаимодействует с карбонильным и  $\alpha$ -углеродным атомами. При этом высокая положительная величина  $\rho^0$  (табл. 2 и уравнение (8)) свидетельствуют о том, что степень образования связи азота с карбонильным углеродом доста-

точно высока и она превышает степень разрыхления карбонильной связи (если последняя затрагивается в ходе процесса). Близкая к нулю величина  $\rho^{O'}$  и отрицательное  $\rho_R^+$  указывают, что степень образования связи азота с  $\alpha$ -углеродным атомом значительно ниже, чем степень разрыва связи C-Br. В то же время существенно отличающийся от нуля коэффициент  $\alpha_2$  в уравнениях (7) и (8) свидетельствует о взаимодействии амина с  $\alpha$ -углеродным атомом. При этом с уменьшением основ-

ности амина увеличивается положительный заряд на  $\alpha$ -углеродном атоме и возрастает указанное взаимодействие (соответствие постулату Хэммонда). Рост положительного заряда на азоте и ионизация связи C-Br в I приводит к образованию водородной связи N—H...Br, способствующей течению процесса в апротонных средах.

#### Экспериментальная часть

Использованные амины и ацетонитрил очищали по известным методикам. Замещенные  $\alpha$ -бромдезоксibenзоины были получены, как описано<sup>4,7</sup>. Их очистку проводили путем кристаллизации из петролейного эфира.

Кинетические измерения проводили в псевдомономолекулярных условиях при существенном избытке амина спектрофотометрическим ( $\lambda = 266-294$  нм) и кондуктометрическим методами<sup>2</sup>.

#### Литература

1. Ж.П.Пискунова, А.Ф.Попов, В.Н.Матвиенко. Реакц.способн. орган.соедин., 21, 439 (1984).
2. Ж.П.Пискунова, В.Н.Матвиенко, А.Ф.Попов. Реакц.способн. орган.соедин., 21, 430 (1984).
3. В.С.Караван, Т.Е.Жеско, Н.Я.Цапова, Т.И.Темникова. Реакц. способн. орган.соедин., 5, 375 (1968).
4. В.С.Караван, Т.Е.Жеско, Л.П.Филоненко, Т.И.Темникова. ЖОрХ, 5, 1085 (1969).
5. С.В.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко. Реакц.способн. орган.соедин., 6, 1011 (1969).
6. Э.Илил. Пространственные эффекты в органической химии. ИЛ, 1960.
7. Т.И.Темникова, В.С.Караван. ЖОХ, 34, 3157 (1964).

УДК 535.343.32 : 547.673

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПОЛОЖЕНИЕ  $\pi$ 1,  $\pi^*$ -ПО-  
ЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИАМИНОАНТРАХИНОНОВ

В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Б.Е. Зайцев  
Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследова-  
тельский институт органических полупроводников и  
красителей (НИОПик), г. Москва

Поступило 10 февраля 1986 г.

С помощью уравнений Камлета-Тафта и Коппеля-Пальма количественно описано влияние растворителей на положение длинноволновой  $\pi$ 1,  $\pi^*$ -полосы поглощения 1,2-, 1,4-, 1,5- и 1,8-диаминоантрахинонов. Оценен вклад различных видов взаимодействия этих веществ с растворителями, рассмотрено влияние положения аминогрупп в антрахиноновом ядре.

Аминозамещенные 9,10-антрахинона имеют большое практическое значение как синтетические красители, пигменты и люминофоры. В последние годы они нашли применение во многих отраслях новой техники: в цветных фотографии и телевидении, лазерной технике, электрооптических устройствах и мн. др.<sup>1</sup>. Поэтому интерес к изучению физико-химических свойств этих соединений, в том числе их электронных спектров, не ослабевает<sup>1, 2</sup>.

Нами установлено<sup>3</sup>, что влияние растворителей на положение длинноволновой  $\pi$ 1,  $\pi^*$ -полосы некоторых монозамещенных антрахинона, определяющей цвет этих соединений, может быть количественно охарактеризовано с помощью многопараметровых корреляционных уравнений Камлета-Тафта и Коппеля-Пальма, ос-

нованных на концепции линейных соотношений энергии сольватации.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния химической структуры диаминоантрахинонов на характер их взаимодействия с растворителем.

В нейтральных растворителях, не способных к образованию межмолекулярных водородных связей (МВС) с растворенными веществами, для всех изученных диаминоантрахинонов, как и для моноаминозамещенных, найдена применимость уравнения Камлета-Тафта<sup>4</sup>:

$$\nu_{\text{макс}} = \nu_0 + s\pi^* \quad (I)$$

где  $\nu_0$  — положение  $\pi$ 1,  $\pi^*$ -полосы поглощения в циклогексане, принятом за эталонный растворитель,  $\pi^*$  — сольватохромный параметр, характеризующий неспецифическую сольватацию растворителем;  $s$  — сольватохромный коэффициент, отражающий чувствительность соединения к неспецифической сольватации.

Характеристики полученных уравнений приведены в табл. I.

Таблица I

Характеристики сольватохромных уравнений (I) по Камлету-Тафту в нейтральных растворителях

Уравнение	Замещенное антрахинона	$\nu_0$ 10-3 см <sup>-1</sup>	$s \cdot 10^{-3}$	К-во растворителей $N$	Кoeffи- циент корреля- ции $r$	Стандарт- ное откло- нение $s$ см <sup>-1</sup>
I-1	I-Амино-	21,96+ +0,08-	0,66+ +0,13-	12	0,963	70
I-2	I,5-Диамино-	21,66+ +0,17-	1,01+ +0,30-	6	0,977	80
I-3	I,8-Диамино-	21,23+ +0,25-	1,21+ +0,58-	5	0,967	130
I-4	I,4-Диамина-	18,60+ +0,10-	0,30+ +0,23-	6	0,875	60
I-5	I,2-Диамино-	21,58+ +0,20-	1,13+ +0,38-	5	0,984	70
I-6	2-Амино-	26,16+ +0,36-	2,78+ +0,60-	11	0,961	270

Из сопоставления величин сольватохромных коэффициентов следует, что чувствительность к неспецифической сольватации у  $\alpha, \alpha$ -диаминоантрахинонов, содержащих аминогруппы в разных бензольных кольцах антрахинонового ядра (1,5- и 1,8-), в 1,5—1,8 раза больше, чем у 1-аминоантрахинона. В случае 1,4-диаминозамещенного эта чувствительность, наоборот, вдвое ниже, чем у 1-аминоантрахинона. Низкий коэффициент корреляции, полученный для этого соединения, является следствием очень небольших величин сдвигов  $\pi 1, \pi^{3c}$ -полосы под влиянием нейтральных растворителей. 1,2-Диаминоантрахинон в этом отношении ближе к 1-аминоантрахинону (чувствительность к неспецифической сольватации в 1,7 раза выше), чем к 2-аминоантрахинону, по сравнению с которым эта чувствительность в 2,5 раза ниже. 1,2-Диаминоантрахинон значительно (в 3,7 раза) чувствительнее к нейтральным растворителям, чем его 1,4-изомер.

Для всей совокупности растворителей к диаминоантрахинонам применимо общее сольватохромное уравнение Камлета-Тафта<sup>4</sup>:

$$\nu_{\text{макс}} = \nu_0 + s\pi^{3c} + a\alpha + b\beta, \quad (2)$$

в котором сольватохромные параметры  $\alpha$  и  $\beta$  характеризуют, соответственно, способность протонодонорного растворителя к образованию МВС с протоноакцепторным растворенным веществом и способность протоноакцепторного растворителя к образованию МВС с протонодонорным растворенным веществом, а сольватохромные коэффициенты  $a$  и  $b$  — чувствительность соединения к соответствующим специфическим взаимодействиям с растворителями.

Характеристики уравнений (2) приведены в табл. 2.

Величины сольватохромных коэффициентов  $a$  свидетельствуют о том, что введение второй  $\alpha$ -аминогруппы в другое бензольное кольцо антрахиноновой системы приводит к увеличению в 1,2—1,4 раза чувствительности соединения к образованию МВС с протонодонорными растворителями. Введение  $\alpha$ -аминогруппы в то же бензольное кольцо, наоборот, делает соединение практически нечувствительным к этому типу МВС (член  $a\alpha$  для 1,4-диаминоантрахинона статистически незначим). 1,2-Ди-

Характеристики общих сольватохромных уравнений (2) по Камлету - Тафту

Уравнение	Замещенное антрахинона	$\nu_{\text{см}} \cdot 10^{-3}$	$-s \cdot 10^{-3}$	$-a \cdot 10^{-3}$	$-b \cdot 10^{-3}$	N	Множественный коэффициент корреляции R	SD $\text{см}^{-1}$
2-1	1-NH <sub>2</sub> -	21,96±0,06	0,64±0,09	0,17±0,09	0,68±0,10	22	0,989	60
2-2	1,5-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	21,62±0,12	0,92±0,22	0,24±0,18	0,63±0,20	14	0,987	80
2-3	1,8-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	21,22±0,10	1,14±0,17	0,20±0,17	0,91±0,22	15	0,993	80
2-4	1,4-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	18,61±0,07	0,28±0,14	(0,02±0,11)	0,45±0,13	16	0,974	50
2-5	1,2-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	21,59±0,27	1,14±0,47	0,44±0,38	2,33±0,37	14	0,992	160
2-6	2-NH <sub>2</sub> -	26,10±0,30	2,71±0,47	0,79±0,34	2,39±0,36	22	0,985	260

Табл. 3

Характеристики сольватохромных уравнений (3) по Кошпелю - Пальму

Уравнение	Замещенное антрахинона	$\nu_0 \cdot 10^{-3}$ см <sup>-1</sup>	$-y \cdot 10^{-3}$	$-p \cdot 10^{-3}$	$-e$	$-b$	N	R	SD см <sup>-1</sup>
3-1	1-NH <sub>2</sub> -	23,23±0,49	1,48±0,60	3,98±1,71	22±10	1,9±0,6	24	0,986	80
3-2	1,5-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	22,75±0,86	1,66±0,89	3,83±2,92	27±22	1,7±0,9	14	0,957	148
3-3	1,8-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	22,63±0,58	1,91±0,79	4,86±2,07	26±15	2,6±0,7	14	0,993	83
3-4	1,4-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	19,07±0,35	0,59±0,45	1,40±1,23	9±10	1,1±0,4	15	0,968	64
3-5	1,2-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	22,14±0,62	3,48±2,18	-	60±48	4,6±2,1	13	0,966	343
3-6	2-NH <sub>2</sub> -	29,63±2,38	5,77±2,57	10,63±8,22	83±64	6,1±2,4	21	0,974	370

аминоантрахинон в 3,7 раза более чувствителен, чем 1-аминозамещенное, но в 1,8 раза менее чувствителен, чем его 2-изомер.

Из величин сольватохромных коэффициентов  $\nu$  следует, что введение второй аминогруппы в положение 5 практически не влияет на чувствительность 1-аминоантрахинона к образованию МВС с протонакцепторными растворителями, в то время как 1,8-диаминоантрахинон в 1,3 раза чувствительнее. 1,4-Диаминоантрахинон обладает пониженной чувствительностью и к этому виду взаимодействия, а величина  $\nu$  для 1,2-диаминозамещенного мало отличается от таковой для 2-аминоантрахинона, т.е. определяется подвижностью атомов водорода  $\beta$ -аминогруппы.

Для всех изученных соединений вклад МВС, образующихся за счет атомов водорода аминогрупп, значительно выше вклада МВС, образующихся за счет атомов водорода протондонорных растворителей. У 1,5- и 1,8-диаминоантрахинонов преобладающую роль играет неспецифическая сольватация, у 1,4- и, особенно, 1,2-диаминоантрахинонов наиболее велик вклад МВС за счет атомов водорода аминогрупп.

Влияние растворителей на положение  $\pi_1, \pi^{2e}$ -полосы диаминоантрахинонов может быть количественно описано также с помощью уравнения (3) Коппеля-Пальма<sup>5</sup>, но чаще всего с худшими статистическими характеристиками (табл. 3).

$$\nu_{\text{макс}} = \nu_0 + \gamma \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + \rho \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + eE + bV \quad (3)$$

где  $\nu_0$  — это  $\nu_{\text{макс}}$  в паровой фазе,  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная,  $n$  — показатель преломления,  $E$  и  $V$  — параметры общей кислотности и основности растворителей,  $\gamma$ ,  $\rho$ ,  $e$ ,  $b$  — коэффициенты, зависящие от структуры вещества и характеризующие его чувствительность к влиянию соответствующих свойств растворителей.

Как правило, множественные коэффициенты корреляции  $R$ , характеризующие уравнения (3) ниже, а стандартные отклонения и доверительные интервалы — выше, чем в уравнениях (2).

В рамках метода Коппеля-Пальма вклад отдельных видов

взаимодействий с растворителями определяется уменьшением величины  $R$  при поочередном исключении отдельных членов из уравнения (3). Данные, приведенные в табл. 4, подтверждают вывод о том, что вклад основности растворителей в их специфическое взаимодействие с диаминоантрахинонами существенно превышает вклад кислотности.

Таблица 4

Изменения коэффициента корреляции при исключении отдельных членов из уравнений (3) по Коппелю-Пальму

Уравнение	Замещенное антрахинона	R с учетом 4 <sup>X</sup> параметров	R при исключении параметра			
			Б	В	f(ε)	f(n)
3-1	I-Амино-	0,986	0,959	0,933	0,953	0,958
3-2	I,5-Диамино-	0,957	0,933	0,891	0,898	0,928
3-3	I,8-Диамино-	0,993	0,980	0,934	0,964	0,970
3-4	I,4-Диамино-	0,968	0,959	0,899	0,949	0,954
3-5	I,2-Диамино-	0,968	0,947	0,916	0,935	0,966
3-6	2-Амино-	0,974	0,958	0,914	0,926	0,959

Если уравнения (2) позволяют оценить общий вклад неспецифических взаимодействий растворенного вещества с растворителями по сравнению со специфическими взаимодействиями, то с помощью уравнений (3) удастся разделить влияние полярности и поляризуемости растворителей. Для всех изученных диаминоантрахинонов, как и для моноаминозамещенных, роль полярности растворителей, характеризуемой функцией диэлектрической постоянной, преобладает над вкладом поляризуемости растворителей, описываемой функцией показателя преломления. Уравнения (3) позволяют уточнить, что, например, увеличение чувствительности I,5-диаминоантрахинона к неспецифическим взаимодействиям с растворителем по сравнению с I-аминопроизводным является следствием увеличения вклада полярности растворителей (коэффициент "y" увеличивается с I,48 до I,66), в то

время, как вклад поляризуемости даже несколько уменьшается (коэффициент "р" — с 3,98 до 3,83).

Уравнения (2) и (3) дают близкую оценку вкладов различных взаимодействий диаминоантрахинонов с растворителями. Например, увеличение вклада МВС, образующейся за счет атомов водорода аминогрупп, при переходе от I-моно- к I,8-диаминозамещенному оценивается уравнениями (2) как 0,91 : 0,68 = 1,34 раза, а усиление аналогичного взаимодействия согласно уравнениям (3) — в 2,6 : 1,9 = 1,37 раза.

Таблица 5

Положение максимумов  $\pi_1, \pi^*$ -полосы поглощения диаминоантрахинонов в различных средах

№ пп	Среда	$\nu_{\text{макс}} \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$			
		1,2-	1,4-	1,5-	1,8-
1.	Гексан	-	18,69 <sup>2</sup>	21,74 <sup>2</sup>	21,20
2.	Циклогексан	21,60	18,55 <sup>2</sup>	-	21,04
3.	Четыреххлористый углерод	21,28	18,52 <sup>2</sup>	21,41 <sup>2</sup>	20,83 <sup>2</sup>
4.	Толуол	20,92	18,48 <sup>9</sup>	21,00	-
5.	Бензол	20,84	18,45 <sup>9</sup>	21,05 <sup>2</sup>	20,48
6.	Дихлорметан	20,76	-	20,83 <sup>2</sup>	-
7.	Хлорбензол	-	18,35 <sup>2</sup>	21,05 <sup>2</sup>	20,40
8.	Диоксан	20,24	18,28 <sup>2</sup>	20,75 <sup>2</sup>	20,28
9.	Этилацетат	-	-	20,84	20,24
10.	Ацетон	19,56	18,28 <sup>2</sup>	20,75 <sup>2</sup>	20,04
11.	Триэтилфосфат	18,80	18,00	-	19,72
12.	Диметилформамид	19,34 <sup>2</sup>	18,08 <sup>9</sup>	20,41 <sup>2</sup>	19,60
13.	Анизол	18,35 <sup>2</sup>	-	-	-
14.	Диметилсульфоксид	18,52	17,92	20,24	19,36
15.	2-Метил-2-Пропанол	18,60	-	20,20	-
16.	Бутанол	18,56	18,15 <sup>9</sup>	-	19,68
17.	Этанол	-	18,15 <sup>2</sup>	20,45 <sup>2</sup>	19,72
18.	Метанол	19,04	18,15 <sup>2</sup>	20,49 <sup>2</sup>	19,88
19.	2-Пропанол	18,56	18,02 <sup>2</sup>	20,32 <sup>2</sup>	19,64

Отрицательный знак всех коэффициентов в уравнениях (1) — (3) указывает на то, что все рассмотренные взаимодействия с растворителями способствуют батохромному смещению  $\lambda_1$ ,  $\pi^{\pi}$  — полосы поглощения изученных соединений. Оба метода позволяют рассчитать величины  $\nu_{\text{макс}}$  в большом количестве растворителей, для которых известны значения соответствующих параметров; уравнения (1) и (2) позволяют это сделать с большей надежностью, чем уравнения (3).

### Экспериментальная часть

Соединения и растворители получены и очищены известными методами. Спектры поглощения измерены на спектрофотометрах СФ-4 и Specord UV Vis, использованы также литературные данные (табл. 5). Величины  $\pi^{\pi}$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  взяты из<sup>4</sup>,  $\varepsilon$  и  $n$  — из<sup>6</sup>,  $\nu$  и  $E$  — из<sup>7</sup>, уравнения (1) — (3) для 1- и 2-моноаминоантрахинонов — из<sup>8</sup>. Расчеты выполнены на ЭВМ "Мир-1" с надежностью 0,95 при участии Ю.В. Иванова и Т.М. Косачевой, которым авторы выражают свою благодарность.

### Литература

1. М.В. Горелик. Химия антрахинонов и их производных. "Химия". М., 1983.
2. В.Я. Файн. Таблицы электронных спектров амтрахинона и его производных. "Химия". Л., 1970.
3. В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Ю.В. Иванов, Б.Е. Зайцев. Реакц. способн. орг. соед., 20, вып. 4(72), 459 (1983).
4. M.J. Kamlet, J.L. Abboud, R.W. Taft. Progr. Phys. Org. Chem., 13, 485(1981).
5. I.A. Koppel, V.A. Palm. In: "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum Press, London -N.Y., 1972, p.203.
6. Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг. Реакц. способн. орг. соед., 16, вып. 4(60), 497 (1979).
7. И.А. Коппель, А.И. Пав. Реакц. способн. орг. соед., 11, вып. 1(39), 121, 139 (1974).
8. В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Б.Е. Зайцев. Реакц. способн. орг. соед., 22, вып. 3(79), 319 (1985).
9. R.S. Sinclair, E. McAlpine. J. Soc. Dyers Colour, 91, 12, 399(1975).

УДК 547.673.2 : 535.34

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ВЕЛИЧИН СОЛЬВАТОХРОМНЫХ  
КОЭФФИЦИЕНТОВ ЗАМЕЩЕННЫХ 9,10-АНТРАХИНОНОВ

В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Б.Е. Зайцев  
Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследо-  
вательский институт органических полупродуктов и  
красителей (НИОПиК) г. Москва

Поступило 10 февраля 1986 г.

Показано наличие линейных зависимостей между сольватохромными коэффициентами, полученными методами Камлета-Тафта и Коппеля-Пальма для 22 замещенных 9,10-антрахинонов. Величины сольватохромных коэффициентов 1-замещенных антрахинонов хорошо коррелируются  $b_D$ -константами заместителей, образующих внутримолекулярные водородные связи. Приведены уравнения, позволяющие прогнозировать влияние растворителей на величины  $\nu_{\text{макс}}$  этой серии соединений. Для 2-замещенных антрахинонов аналогичные закономерности имеют лишь приблизительный характер.

В работе<sup>1</sup> нами было показано, что влияние растворителей на положение длинноволновых  $\pi^*_{1,2}$ -полос поглощения трех производных 9,10-антрахинонов может быть количественно описано с помощью многопараметровых уравнений (1) Камлета-Тафта<sup>2</sup> и (2) Коппеля-Пальма<sup>3</sup>:

$$\nu_{\text{макс}} = \nu_0 + v\pi^* + a\alpha + b\beta \quad (1)$$

где  $\pi^*$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  — сольватохромные параметры, характеризующие,

соответственно, способность растворителя к неспецифической сольватации растворенных веществ, способность протонодонорного растворителя к образованию межмолекулярных водородных связей (МВС) с протоноакцепторными растворенными веществами и способность протоноакцепторного растворителя образовывать МВС с протонодонорными растворенными веществами;  $s$ ,  $a$  и  $b$  — сольватохромные коэффициенты, характеризующие чувствительность растворенного вещества к соответствующим сольватохромным параметрам,  $\nu'_0 = \nu'_{\text{макс}}$  вещества в циклогексане, для которого постулировано  $\alpha = \beta = 0$ .

$$\nu'_{\text{макс}} = \nu'_0 + \gamma \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + \rho \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + eE + b'V \quad (2)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная,  $n$  — показатель преломления,  $E$  и  $V$  — параметры общей кислотности и основности растворителей,  $f(\epsilon)$  и  $f(n)$  описывают, соответственно, влияние полярности и поляризуемости растворителей,  $\rho$ ,  $\gamma$ ,  $e$  и  $b'$  — коэффициенты, характеризующие чувствительность растворенного вещества к соответствующим свойствам растворителей,  $\nu'_0 = \nu'_{\text{макс}}$  вещества в паровой фазе.

Было показано, что оба уравнения дают близкую оценку вкладов специфических взаимодействий с растворителями в общий сольватохромный эффект и взаимно дополняющую информацию о роли неспецифических взаимодействий. Оба метода позволяют рассчитывать величины  $\nu'_{\text{макс}}$  изученных соединений в большом количестве растворителей, причем метод Камлета-Тафта дает обычно более точные результаты. Преимуществом метода Коппеля-Пальма является возможность раздельного выявления вкладов полярности и поляризуемости растворителей.

Методы Камлета-Тафта и Коппеля-Пальма широко используются для количественной характеристики влияния растворителей на величины физико-химических параметров и реакционной способности различных соединений. Однако имеется очень мало работ, в которых эти методы были бы применены к какой-либо представительной серии соединений, что дало бы возможность выявить закономерности изменения величин сольватохромных коэффициентов.

К настоящему времени нами установлена применимость уравнений (1) и (2) к 22 производным 9,10-антрахинона. Полученные величины сольватохромных коэффициентов приведены в табл. I.

Сопоставление величин сольватохромных коэффициентов, полученных для одних и тех же соединений по Камлету-Тафту и Коппелю-Пальму, выявило существование линейных зависимостей между ними. Для коэффициентов, характеризующих чувствительность соединений к специфическим взаимодействиям с растворителями, эта зависимость является общей для всех соединений. Так, между величинами  $b$  и  $b'$  имеет место удовлетворительная корреляция:

$$b' = (2,20 \pm 0,17) \cdot b \cdot 10^3 \quad \text{см}^{-1} \quad (3)$$

Количество точек  $N = 20$ , коэффициент корреляции  $r = 0,982$ ; стандартное отклонения  $SD = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Как видно из табл. I, точность определения коэффициентов  $e$  по Коппелю-Пальму, как правило, невелика. По-видимому, вследствие этого взаимосвязь между величинами  $e$  и  $a$  лишь приближительна:

$$e = (0,072 \pm 0,012) a - (9,0 \pm 6,0) \text{ см}^{-1} \quad (4)$$

$$N = 19; r = 0,92; SD = 3,3 \text{ см}^{-1}$$

Коэффициенты  $v$  по Камлету-Тафту удовлетворительно коррелируются с величинами  $y$  по Коппелю-Пальму, характеризующими чувствительность  $\nu_{\text{макс}}$  соединений к влиянию полярности растворителей:

$$y = (2,13 \pm 0,27) v \text{ см}^{-1} \quad (5)$$

$$N = 19; r = 0,958; SD = 550 \text{ см}^{-1}$$

Отдельно для I-замещенных эта зависимость превосходна:

$$y_I = (1,93 \pm 0,19) v_I \text{ см}^{-1} \quad (5-I)$$

$$N = 9; r = 0,990; SD = 210 \text{ см}^{-1}$$

Заметно хуже проявляется связь между коэффициентами  $v$  и величинами  $p$  по Коппелю-Пальму, описывающими чувствительность соединений к влиянию полярности растворителей:

$$p_1 = (2,78 \pm 1,20) s_1 - (2740 \pm 790) \text{ см}^{-1} \quad (6-1)$$

$$N = 5; \quad r = 0,953; \quad SD = 460 \text{ см}^{-1}$$

$$p_2 = (3,65 \pm 1,08) s_1 - (1982 \pm 1793) \text{ см}^{-1} \quad (6-2)$$

$$N = 7; \quad r = 0,950; \quad SD = 1110 \text{ см}^{-1}$$

Единая для всех изученных соединений взаимосвязь этих величин соблюдается с коэффициентом корреляции 0,926.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что сольватохромный коэффициент  $s$ , характеризующий чувствительность  $\nu_{\text{макс}}$  производных 9,10-антрахинона к неспецифической сольватации растворителями, в большей степени описывает влияние полярности, чем полярности растворителей.

Взаимосвязь величин  $\nu'_0$  и  $\nu'_0$  для /алкил, арил/-аминоантрахинонов удовлетворительно описывается уравнением (7-1):

$$\nu'_0 = (1,39 \pm 0,19) \nu'_0 - (6830 \pm 3900) \text{ см}^{-1} \quad (7-1)$$

$$N = 14; \quad r = 0,980; \quad SD = 562 \text{ см}^{-1}$$

Для окси-, метокси- и ациламинозамещенных наблюдается отдельная прямая:

$$\nu'_0 = (0,753 \pm 0,118) \nu'_0 + (5849 \pm 3227) \text{ см}^{-1} \quad (7-2)$$

$$N = 7; \quad r = 0,991; \quad SD = 294 \text{ см}^{-1},$$

что хорошо согласуется с данными<sup>4</sup>. С помощью уравнений (7-1) и (7-2), исходя из величин  $\nu_{\text{макс}}$ , измеренных в циклогексане, можно с хорошей точностью рассчитать для значительного количества замещенных антрахинонов положение длинноволновой полосы в паровой фазе — величины, экспериментально существенно менее доступной.

В работе<sup>5</sup> нами было показано, что величины  $\nu_{\text{макс}}$

Таблица I

Величины сольватохромных коэффициентов замещенных 9,10-антрахинона I, 8, 9

Замещенное 9,10-антра- хинона	Сольватохромные коэффициенты по Камлету-Тайту				Сольватохромные коэффициенты по Коппелю-Палмю				
	$\nu \cdot 10^{-3}$ см <sup>-1</sup>	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ см <sup>-1</sup>	$a \cdot 10^{-3}$ см <sup>-1</sup>	$b \cdot 10^{-3}$ см <sup>-1</sup>	$\nu \cdot 10^{-3}$ см <sup>-1</sup>	$\gamma \cdot 10^{-3}$ см <sup>-1</sup>	$\rho \cdot 10^{-3}$ см <sup>-1</sup>	$\epsilon \cdot \text{см}^{-1}$	$b \cdot \text{см}^{-1}$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1-NH <sub>2</sub> -	21,96+ +0,06-	-0,64+ + 0,09-	-0,17+ +0,09-	-0,68+ +0,10-	23,23+ +0,49-	-1,49+ +0,60-	-3,98+ +1,71-	-22+10	-1,9+0,6
1-NHCH <sub>3</sub> -	20,33+ +0,07-	-0,84+ +0,11-	-0,30+ +0,08-	-	21,97+ +0,65-	-1,78+ +0,75-	-5,54+ +2,38-	-27+20	-
1-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	20,23+ +0,08-	-0,54+ +0,15-	-0,19+ +0,11-	0,15+ +0,13-	21,30+ +0,39-	-0,83+ +0,32-	-3,98+ +1,36-	-9,8+8,8	-
1-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	20,42+ +0,10-	-0,98+ +0,14-	-0,30+ +0,09-	-	21,43+ +0,50-	-1,88+ +0,58-	-3,24+ +1,68-	-	-0,65+ +0,53-
1-NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> -	19,87+ +0,10-	-0,83+ +0,15-	-0,27+ +0,14-	-	21,38+ +0,65-	-1,61+ +0,68-	-5,21+ +2,27-	-23+21	-
1-NHCOCH <sub>3</sub> -	23,92+ +0,11-	0,25+ +0,24-	0,55+ +0,20-	0,49+ +0,23-	24,30+ +0,49-	0,79+ +0,71-	-2,21+ +1,67-	48+12	0,9+0,6
1-NHCO <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	23,23+ +0,13-	1,08+ +0,19-	0,69+ +0,14-	-	23,00+ +0,37-	2,04+ +1,34-	-	28+25	-
1-OH-	24,72+ +0,09-	-0,17+ +0,16-	-	-	-	-	-	-	-
1-OCH <sub>3</sub> -	27,10+ +0,10-	-0,90+ +0,18-	-0,49+ +0,14-	-	28,20+ +0,91-	-	-4,59+ +3,47-	-59+20	-1,1+0,5

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2-NH <sub>2</sub> -	26,10+ +0,30	-2,71+ +0,47	-0,79+ +0,34	-2,39+ +0,36	29,63+ +2,38	-5,77+ +2,57	-10,63+ +8,22	-83+64	-6,1+2,4
2-NHCH <sub>3</sub> -	23,68+ +0,22	-1,68+ +0,39	-0,64+ +0,31	-1,24+ +0,34	26,48+ +1,74	-4,84+ +1,74	-8,38+ +6,02	-49+43	-2,1+1,7
2-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	23,36+ +0,16	-1,47+ +0,32	-0,49+ +0,28	-1,22+ +0,30	25,34+ +1,48	-3,48+ +1,83	-5,81+ +5,34	-58+44	-2,5+1,6
2-N(OH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	22,59+ +0,19	-1,61+ +0,29	-0,66+ +0,18	-	25,36+ +1,35	-3,72+ +1,11	-9,35+ +4,82	-33+29	-
2-NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> -	22,85+ +0,07	-2,23+ +0,07	-0,80+ +0,05	-	25,89+ +1,41	-4,21+ +1,57	-10,67+ +4,73	-47+40	-
2-NHCOCH <sub>3</sub> -	27,10+ +0,18	-0,33+ +0,30	0,47+ +0,19	-0,62+ +0,19	27,59+ +0,54	-0,66+ +0,49	-	29+11	-1,85+0,44
2-NHCO <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	27,44+ +0,28	-0,43+ +0,42	-	-0,78+ +0,23	28,66+ +0,80	-1,33+ +0,81	-3,92+ +2,45	-	-1,73+0,65
2-OH-	21,14+ +0,06	-0,59+ +0,05	-0,11+ +0,05	-1,41+ +0,05	29,36+ +0,14	-2,45+ +0,64	-2,75+ +1,74	-30+10	-2,6+0,5
2-OCH <sub>3</sub> -	27,97+ +0,07	-0,96+ +0,11	-0,35+ +0,09	-	29,22+ +0,57	-	-5,44+ +2,15	-28+17	-1,87+0,62
1,2-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	21,59+ +0,27	-1,14+ +0,47	-0,44+ +0,38	-2,33+ +0,37	22,14+ +0,62	-3,48+ +2,18	-	-60+48	-4,6+2,1
1,4-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	18,61+ +0,07	-0,28+ +0,14	-0,02+ +0,11	-0,45+ +0,13	18,96+ +0,40	-	-1,47+ +1,45	-13+11	-1,5+0,4
1,5-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	21,62+ +0,12	-0,92+ +0,22	-0,24+ +0,18	-0,63+ +0,20	22,75+ +0,86	-1,66+ +0,89	-3,83+ +2,92	-27+22	-1,7+0,9
1,8-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	21,22+ +0,10	-1,14+ +0,22	-0,20+ +0,17	-0,91+ +0,22	22,63+ +0,58	-1,91+ +0,79	-4,86+ +2,07	-26+15	-2,6+0,7

длинноволновых полос поглощения монозамещенных антрахинонов зависят от электронодонорной активности заместителей. Представляло интерес проверить, существует ли аналогичная зависимость для сольватохромных коэффициентов. Корреляционный анализ величин сольватохромных коэффициентов I-замещенных с заместителями, образующими внутримолекулярную водородную связь (ВВС) с атомом кислорода близлежащей карбонильной группы антрахинонового ядра, показал, что из всех известных  $\sigma$ -констант заместителей лучшие результаты дает использование  $\sigma_{\text{H}}$ -констант по Мак-Даниэлю<sup>6</sup>. Правомерность применения пара-констант для I-замещенных антрахинонов обоснована в<sup>5</sup>. Рисунок иллюстрирует в качестве примера зависимость величин сольватохромного коэффициента  $\nu$  от  $\sigma_{\text{H}}$ -констант заместителей.

С увеличением электронодонорной активности заместителей величина  $\nu$  уменьшается от положительных значений для ациламинозамещенных до все возрастающих отрицательных значений для I-замещенных с другими заместителями. Точка для I-метоксиантрахинона, в структуре которого отсутствует ВВС, отклоняется от регрессионной прямой в сторону более отрицательных величин. Точка для I-диметиламиноантрахинона, напротив, подчиняется найденной закономерности, что хорошо согласуется с данными<sup>7</sup>, в соответствии с которыми прямые пропорционального отклика  $\nu_{\text{макс}}$  I- и 2-монозамещенных антрахинонов для заместителей, образующих и не образующих ВВС, пересекаются вблизи точки для диметиламиноантрахинона. Найденной закономерности должно подчиняться и значение  $\nu$  для I-пиперидиноантрахинона, что позволило оценить величину  $\sigma_{\text{H}}$ -константы для пиперидиногруппы (-0,78).

Из уравнения (8) (см. табл. 2) следует, что  $\nu = 0$  при  $\sigma_{\text{H}} = -0,32$ , т.е. I-замещенное антрахинона с образующим ВВС заместителем, величина  $\sigma_{\text{H}}$  которого близка к -0,32, должно быть нечувствительно к влиянию неспецифических взаимодействий с растворителями. Таким соединением является I-оксиантрахинон ( $\sigma_{\text{H}}^{\text{ОН}} = -0,37$ ), величина  $\nu_{\text{макс}}$  которого, действительно почти не зависит от полярности нейтральных растворителей. I-Замещенные с заместителями, для которых  $\sigma_{\text{H}} < -0,32$ , обладают положительной сольватохромией; введение за-

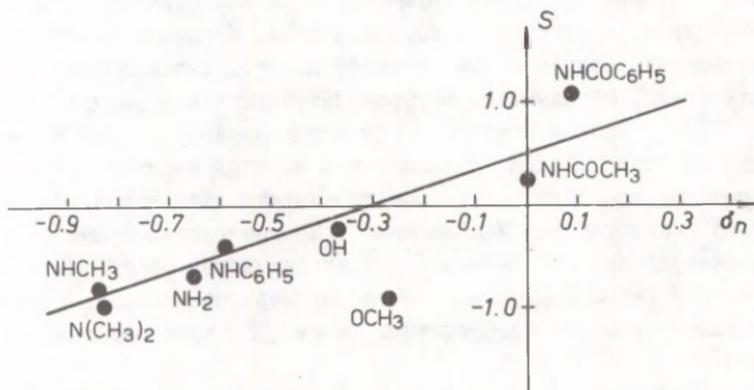


Рис. 1. Зависимость величин сольватохромных коэффициентов  $\alpha$  I-замещенных антрахинонов от  $\sigma_D$ -констант заместителей.

местителей с  $\sigma_D > -0,32$  вызывает отрицательную сольватохромию соответствующих I-замещенных антрахинонов.

Аналогичным образом связаны с электронодонорной активностью заместителей и другие сольватохромные коэффициенты I-замещенных антрахинонов (табл. 2). В расчеты включены лишь статистически значимые величины сольватохромных коэффициентов; рассчитанная нами величина  $\sigma_D$ -константы для пиперидиногруппы во всех случаях удовлетворительно соответствовала полученным закономерностям. В случае I-диметиламиноантрахинона сольватохромные коэффициенты  $\alpha$  и  $\gamma$  подчиняются общей закономерности, а  $\rho$  и  $\epsilon$  отклоняются в сторону менее отрицательных величин. По-видимому, для I-замещенных с заместителями, образующими и не образующими ВВС, характерны разные прямые, в случае одних сольватохромных коэффициентов пересекающиеся вблизи точки для I-диметиламинозамещенного, в других случаях -- в отдалении от нее.

Таблица 2

Корреляционные параметры, характеризующие связь сольватохромных коэффициентов  $s_k$  с  $b$ -константами заместителей  $s_k = kb + c \text{ см}^{-1} 10^{-3}$

Уравнение	Сольватохромный коэффициент $s_k$	$b$ -константа	N	r	SD $\text{см}^{-1}$	K $\text{см}^{-1} 10^{-3}$	c $\text{см}^{-1} 10^{-3}$
8	$s_1$	$b_n$	7	0,956	230	$1,82 \pm 0,50$	$0,59 \pm 0,29$
9	$a_1$	$b_n$	7	0,944	158	$1,11 \pm 0,35$	$0,52 \pm 0,20$
10	$y_1$	$b_n$	7	0,980	330	$3,79 \pm 0,70$	$1,28 \pm 0,44$
11	$p_1$	$b_n$	5	0,958	440	$3,74 \pm 1,53$	$-2,04 \pm 0,99$
12	$e_1$	$b_n$	6	0,960	9,8	$0,075 \pm 0,023$	$0,034 \pm 0,014$
13	$s_2$	$b_n^+$	8	0,948	240	$1,72 \pm 0,46$	$0,74 \pm 0,53$
14	$a_2$	$b_n^+$	9	0,92	180	$1,09 \pm 0,34$	$0,85 \pm 0,40$
15	$y_2$	$b_n^+$	8	0,958	450	$3,63 \pm 0,87$	$1,13 \pm 1,00$
16	$p_2$	$b_n^+$	7	0,946	1930	$14,84 \pm 4,70$	$11,05 \pm 5,66$
17	$e_2$	$b_n^+$	5	0,86	20	$0,10 \pm 0,08$	$0,07 \pm 0,09$

Найденные закономерности позволяют прогнозировать положение длинноволновых полос поглощения в различных растворителях и в паровой фазе для большой группы 1-замещенных антрахинонов с заместителями, образующими ВВС. Для 2-замещенных антрахинонов связь величин сольватохромных коэффициентов с электронодонорной активностью заместителей проявляется заметно хуже. Корреляционный анализ показал, что для количественного описания этой связи наиболее пригодны электрофильные  $b_n^+$ -константы заместителей<sup>5, 6</sup>, однако и в этом случае она, как правило, является лишь приблизительной (табл. 2). При этом абсолютные значения сольватохромных коэффициентов 2-аминоантрахинона оказываются большими, чем это следует из расчета по уравнениям (13)--(17).

Изменения величин коэффициентов  $b$  и  $b'$  не определя-

ются  $\beta$ -константами заместителей.

Имеющиеся в настоящее время данные недостаточны для убедительного объяснения причин наблюдаемых различий в поведении сольватохромных коэффициентов 1- и 2-замещенных антрахинонов.

#### Литература

1. В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Д.В. Иванов, Б.Е. Зайцев. Реакц. способн. орг. соедин., 20, вып. 4(72), 459 (1983).
2. M.J. Kamlet, J.L. Abboud, R.W. Taft, Progr. Phys. Org. Chem., 13, 483(1981).
3. I.A. Koppel, V.A. Palm, in "Advances in Linear Free Energy Relationship", Plenum Press, London-N.Y., 1972, p.203.
4. В.Я. Файн, Н.Н. Кувшинова. Реакц. способн. орг. соедин., 10, вып. 1(35), 129 (1973).
5. В.Я. Файн, Л.Я. Клиот. Реакц. способн. орг. соедин., 22, 4(80) 409(1985).
6. Д.А. Жданов, В.И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии, изд-во Ростовского университета. Ростов-на-Дону, 1966.
7. В.Я. Файн. Реакц. способн. орг. соедин., 5, вып. 3(17), 735 (1968).
8. В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Б.Е. Зайцев. Реакц. способн. орг. соедин., 22, вып. 3(79), 319 (1985).
9. В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Б.Е. Зайцев. этот журнал стр. 20

УДК 541.122

ПРОТОНИЗАЦИЯ АМИДОВ - СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ  $pK_{\text{H}^+}$   
И  $m^{\text{H}^+}$ , РАССЧИТАННЫХ МЕТОДАМИ РАСЩЕПЛЕННЫХ  
ГИДРАТНЫХ СОСТОЯНИЙ И ФАКТОРНОГО АНАЛИЗА

А.В. Эббер, Ю.Л. Халдна, А.М. Муршак

Институт химии АН ЭССР, г. Таллин, 200108

Поступило 24 февраля 1986 г.

Проведено сравнение двух методов (метода расщепленных гидратных состояний и факторного анализа с применением целевых преобразований) для расчета констант основности и сольватационных параметров амидов из УФ спектров, смещающихся при изменении состава среды.

Большинство количественных данных о протонизации амидов в водных растворах сильных кислот получено спектрофотометрическим методом в УФ области спектра. Однако при изменении состава среды в спектрах амидов наблюдаются сдвиги максимумов полос поглощения и вычисленные из таких спектров значения индикаторного отношения  $I = c_{\text{H}^+} / c_{\text{B}}$  существенно зависят от выбранной для расчета длины волны. Для устранения влияния указанных сдвигов в спектрах на значения  $I$  предложен ряд методов [1], однако, удовлетворительного решения этой проблемы не найдено. Поэтому значения  $pK_{\text{H}^+}$ , вычисленные из спектрофотометрических данных с использованием индикаторных отношений, нельзя считать вполне достоверными.

В связи с указанной трудностью, в настоящее время наме-

тилась тенденция к разработке новых методов, которые не используют значений индикаторного отношения, а подвергают обработке весь спектральный материал (оптические плотности или молярные коэффициенты поглощения при ряде длин волн). Для этого предложены два метода: I - метод, который можно назвать методом расщепленных гидратных состояний [2] и II - метод на основе факторного анализа с применением целевых преобразований [3].

Концептуальным базисом первого метода, разработанного Коксом и Эйтсом является предположение, что непротонированная В и протонированная  $\text{BH}^+$  формы основания могут находиться в двух состояниях, различающихся по степени гидратации. Тогда с ростом концентрации кислоты наряду с протонированием основания происходит переход более гидратированного состояния в менее гидратированное состояние. В случае амидов достаточно учесть лишь расщепление  $\text{BH}^+$  формы на более гидратированное  $\text{BH}^+(1)$  и менее гидратированное  $\text{BH}^+(2)$  состояния со спектрами поглощения  $\epsilon_{\text{BH}^+(1)} = f(\lambda)$  и  $\epsilon_{\text{BH}^+(2)} = f(\lambda)$  соответственно, которые не зависят от состава среды и выражаются через суммарный спектр  $\text{BH}^+$  формы в воде ( $\epsilon_{\text{BH}^+\text{aq}} = f(\lambda)$ ) и величину, называемую сдвигом ( $\delta \epsilon_{\text{BH}^+} = f(\lambda)$ ).

Равновесие между основанием и её сопряженной кислотой



в подходе Кокса и Эйтса описывается с помощью избыточной кислотности [4]

$$\lg I = pK_{\text{BH}^+} + m^{\text{ж}} X + \lg c_{\text{H}^+} \quad , \quad (I)$$

где  $c_{\text{H}^+}$  - молярная концентрация сольватированных протонов;  $X$  - избыточная кислотность ( $X$ -функция);  $m^{\text{ж}}$  - сольватационный параметр.

Равновесие между расщепленными гидратными состояниями  $\text{BH}^+(1) \rightleftharpoons \text{BH}^+(2)$  предложено также описывать исходя из избыточной кислотности на основе следующего соотношения [2]:

$$\lg I_A = \lg \left[ \frac{c_{\text{BH}^+(2)}}{c_{\text{BH}^+(1)}} \right] = \Delta m_A^{\text{ж}} X'$$

где  $\Delta m_A^{\text{н}}$  - разность между значениями  $m^{\text{н}}$  для расщепленных состояний.

В рамках данной модели влияние изменения состава среды на спектр  $\text{BH}^+$  рассматривается с точки зрения влияния состава среды на равновесие между расщепленными гидратными состояниями. В этом случае при каждой длине волны молярные коэффициенты поглощения амидов в водных растворах кислот описываются уравнением

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_B + I(\varepsilon_{\text{BH}^+\text{aq}} + \delta\varepsilon_{\text{BH}^+\text{I}_A'})}{I + 1}, \quad (2)$$

где  $I'_A = (I_A - 1)/(1 + I_A)$ .

Второй метод, использующий факторный анализ для определения значений  $\text{pK}_{\text{BH}^+}$  и  $m^{\text{н}}$ , сводится к следующему [3,5]. Сначала матрицу исходных данных (спектр)  $[D]$  с помощью метода главных компонент представляют в виде произведения строчной  $[R]_{\text{PCA}}$  и столбцовой  $[C]_{\text{PCA}}$  матриц

$$[D] = [R]_{\text{PCA}} [C]_{\text{PCA}}. \quad (3)$$

Затем из ряда заданных комбинаций  $\text{pK}_{\text{BH}^+}$  и  $m^{\text{н}}$  рассчитывают ряд тест-векторов  $\bar{R}$  ( $\bar{R}$  - это вектор-столбец, являющийся целью при проведении преобразований)

$$\bar{R} = c_{\text{BH}^+} / (c_B + c_{\text{BH}^+}). \quad (4)$$

После этого находят такой трансформационный вектор  $T$ , чтобы полученный в результате целевого преобразования вектор-столбец  $\bar{R}$ , определяемый из соотношения

$$\bar{R} = [R]_{\text{PCA}} T$$

наилучшим образом совпадал с задаваемым тест-вектором  $\bar{R}$  (т.е.,  $z = \sum (r_{i1} - \bar{r}_{i1})^2 = \text{minimum}$ ).

Трансформационный вектор рассчитывают из уравнения

$$T = [\lambda]_{\text{PCA}}^{-1} [R]_{\text{PCA}}^T \bar{R},$$

где  $[\lambda]$  - диагональная матрица собственных значений матрицы  $[D]$ .

Такое целевое преобразование проводят со всеми  $\bar{R}$  (т.е. со

всеми парами заданных значений  $pK_{BH^+}$  и  $m^m$ ) и находят  $\bar{R}$  для которого  $z$  имеет минимальное значение.

Далее можно абстрактное решение (3) с помощью трансформационной матрицы  $T$  преобразовать в трансформированное решение, отражающее идею, что смещение спектров при всех длинах волн описывается одной и той же парой значений  $pK_{BH^+}$  и  $m^m$ :

$$\begin{aligned} [R]_{TFA} &= [R]_{PCA} [T] \\ [C]_{TFA} &= [T]^{-1} [C]_{PCA} . \end{aligned}$$

Матрицу  $[T]$  находят из соотношения

$$[T] = [\lambda]^{-1} [R]_{PCA}^T [\bar{R}] ,$$

где  $[\bar{R}]$  - это матрица  $[R]_{PCA}$ , в которой первый вектор-столбец заменен на вектор-столбец  $\bar{R}$  с наименьшим  $z$ .

Так как истинные значения  $pK_{BH^+}$  для амидов заранее нам неизвестны, то невозможно судить о применимости или неприменимости каждого из этих методов в отдельности. Однако, соответствие полученных величин объективности можно оценить при сравнении результатов расчета по разным методам, основанным на различных исходных концепциях. С этой целью в настоящей работе проведено сравнение значений  $pK_{BH^+}$  и  $m^m$ , вычисленных по двум вышеописанным методам на основе имеющихся данных по УФ спектрам поглощения амидов в растворах  $H_2SO_4$ . Спектры поглощения амидов были взаимодействованы нами из дополнительных материалов к работе [6]. Спектр бензамида был нами измерен.

Бензамид очищался двукратной перекристаллизацией из водно-этанольного раствора и имел температуру плавления в интервале  $127,8 - 128,1^\circ C$ . Затем был приготовлен стандартный раствор бензамида в этаноле концентрацией порядка 1%. Для приготовления раствора измерения к 20 мл раствора серной кислоты добавляли известное количество (около 0,1г) стандартного раствора, а раствор сравнения получали добавлением к 20 мл раствора кислоты количества этанола, равного по объёму количеству добавляемого стандартного раствора. УФ спектры поглощения в интер-

вале длин волн 210 - 275 нм измеряли на спектрофотометре "Спекорд М40" в термостатированных при  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$  кюветках с толщиной слоя раствора 0,1 - 0,5 см. Растворы бензамида в водных растворах кислоты были практически стабильны в течение 30 минут, необходимых для приготовления растворов и регистрации спектров.

Для расчета  $pK_{\text{BH}^+}$  и  $m^{\text{ж}}$  по методу расщепленных гидратных состояний необходимо решить систему уравнений (2), где неизвестными являются  $pK_{\text{BH}^+}$ ,  $m^{\text{ж}}$ ,  $\Delta m_{\text{A}}^{\text{ж}}$  и плюс ещё три неизвестных ( $\epsilon_{\text{B}}$ ,  $\epsilon_{\text{BH}^+\text{aq}}$ ,  $\delta \epsilon_{\text{BH}^+}$ ) для каждой длины волны. Эта задача решалась итерационным методом Ньютона, в котором задаются первоначальными значениями неизвестных и в результате последовательных итераций находят их новые значения путем минимизации остаточной дисперсии. По этому методу расчет на ЭЕМ проводился нами по двум программам: по оригинальной программе, любезно предоставленной нам одним из авторов публикации [2] - Р.А. Коксом и по составленной нами программе. Особенностью оригинальной программы является то, что в каждом итерационном шаге расчет инкрементов искомым величин на основе линейного регрессионного анализа проводился с помощью подпрограммы CURFIT [7].

В расчетах учитывались все экспериментальные точки (отбрасывание не проводилось), а значению  $\Delta m_{\text{A}}^{\text{ж}}$  придавали фиксированное значение и изменяли его с шагом 0,01 до минимизации остаточной дисперсии (в случае N-изопропилбензамида и N-изобутилбензамида минимум не наблюдался - с уменьшением  $\Delta m_{\text{A}}^{\text{ж}}$  остаточная дисперсия непрерывно уменьшается). Следует отметить, что оригинальная программа по сравнению с нашей программой находит решение также при более неточном задании первоначальных значений неизвестных, а результаты расчета по обоим программам совпадают.

Расчеты на основе факторного анализа проводились по алгоритму, описанному в [3], причем было поставлено условие, что в растворах с максимальной концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  доля протонированного основания (уравнение 4) должна превышать значение 0,99. Все расчеты были проведены на ЭЕМ ЕС 1052 и результаты приведены в таблицах 1 и 2.

При сравнении значений  $pK_{\text{BH}^+}$  (табл. 1), полученных обоими

Таблица I

Константы основности амидов, рассчитанные по методу расщепленных гидратных состояний (I метод) и на основе факторного анализа (II метод)

Соединение	I метод		II метод	$\Delta pK_{BH^+} = pK_{BH^+}(I) - pK_{BH^+}(II)$
	$pK_{BH^+}$	$\Delta m_A^*$	$pK_{BH^+}$	
1. Бензамид	$-1,48 \pm 0,03$	0,11	-1,38	-0,10
2. N-Этилбензамид	$-1,57 \pm 0,10$	0,22	-1,50	-0,07
3. N-Изопропилбензамид	$-1,55 \pm 0,08$	0,01- -0,05	-1,56	+0,01
4. N-Изобутилбензамид	$-1,56 \pm 0,04$	0,01- -0,05	-1,66	+0,10
5. N-втор-Бутилбензамид	$-1,53 \pm 0,03$	0,05	-1,45	-0,08
6. N-трет-Бутилбензамид	$-1,32 \pm 0,06$	0,10	-1,34	+0,02
7. N-Бензилбензамид	$-1,76 \pm 0,07$	0,15	-1,61	-0,15
8. $\alpha$ -Метил-N-бензилбензамид	$-1,52 \pm 0,06$	0,11	-1,44	-0,08
9. N, N-Диэтилбензамид	$-1,11 \pm 0,08$	0,10	-1,08	-0,03
10. N, N-Диизопропилбензамид	$-0,62 \pm 0,04$	0,13	-0,74	+0,12
11. Бензоилпиперидин	$-0,94 \pm 0,03$	0,10	-0,94	0,00

Таблица 2

Сольватационные параметры амидов, рассчитанные по методу расщепленных гидратных состояний (I метод) и на основе факторного анализа (II метод)

Соединение	I метод		II метод	$\Delta m^{\text{ж}} =$ $=m^{\text{ж}}(I) - m^{\text{ж}}(II)$
	$m^{\text{ж}}$	a) $\pm S_{\epsilon}$	$m^{\text{ж}}$	
I. Бензамид	$0,58 \pm 0,03$	0,186	0,55	0,03
2. N-Этилбензамид	$0,52 \pm 0,10$	0,028	0,51	0,01
3. N-Изопропилбензамид	$0,62 \pm 0,11$	0,017	0,58	0,04
4. N-Изобутилбензамид	$0,39 \pm 0,03$	0,017	0,40	-0,01
5. N-втор-Бутилбензамид	$0,65 \pm 0,03$	0,011	0,52	0,13
6. N-трет-Бутилбензамид	$0,66 \pm 0,06$	0,011	0,65	0,01
7. N-Бензилбензамид	$0,66 \pm 0,06$	0,012	0,45	0,21
8. $\alpha$ -Метил-N-бензилбензамид	$0,45 \pm 0,05$	0,010	0,30	0,15
9. N,N-Диэтилбензамид	$0,59 \pm 0,08$	0,009	0,54	0,05
10. N,N-Дмизопропилбензамид	$0,71 \pm 0,01$	0,008	0,23	0,48
II. Бензоилпиперидин	$0,53 \pm 0,06$	0,010	0,32	0,21

a) Среднее квадратичное отклонение между расчетными и экспериментальными данными. За исключением бнзамида вместо  $\epsilon$  в расчетах использовалась оптическая плотность

методами, найдено, что величины  $pK_{\text{H}^+}$  можно отнести к нормальному распределению со средним  $\Delta pK_{\text{H}^+} = -0,024$  и стандартным отклонением среднего  $S_{\bar{x}} = 0,025$  [8]. Была проверена также статистическая гипотеза о принадлежности данной выборки к генеральной совокупности с  $\Delta pK_{\text{H}^+} = 0$  и найдено, что такую гипотезу можно принять с вероятностью 37%.

При сопоставлении значений  $m^*$  (табл. 2) следует исключить из рассмотрения  $\Delta m^*$  для N,N-диизопропилбензамида (отклоняется от среднего почти на три стандартных отклонения). Тогда получим  $\Delta m_A^* = 0,083$  и  $S_{\bar{x}} = 0,027$ , т.е. факторный анализ дает меньшие значения  $m^*$ , чем метод расщепленных гидратных состояний и нулевую гипотезу, что  $\Delta m^* = 0$  здесь принять нельзя, т.к. её вероятность менее 1%.

Исходя из значений  $pK_{\text{H}^+}$  и  $m^*$ , приведенных в табл. I и 2, были вычислены концентрации серной кислоты, при которой происходит полупротонирование рассмотренных амидов (см. табл. 3). Из этих данных видно, что метод расщепленных гидратных состояний и метод с применением факторного анализа дают удовлетворительно совпадающие концентрации серной кислоты при полупротонизации амидов (среднее расхождение за исключением N,N-диизопропилбензамида составляет 1,6%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Полученные величины  $pK_{\text{H}^+}$  и  $m^*$  позволяют также рассчитать значения индикаторного отношения при разных концентрациях серной кислоты. В качестве иллюстрации в таблице 4 приведены результаты такого расчета для некоторых амидов на основе уравнения (I).

Итак, на основе вышеизложенного можно сделать вывод, что метод расщепленных гидратных состояний и факторный анализ с применением целевых преобразований дают взаимно согласующиеся значения  $pK_{\text{H}^+}$ , а при расчетах  $m^*$  факторный анализ дает в среднем на 0,08 единицы меньшие значения. Такое согласие результатов, полученных методами, базирующимися на различных исходных положениях, весьма примечательно и может рассматриваться как взаимное доказательство их объективности. По мнению авторов, рассмотренные методы расчета  $pK_{\text{H}^+}$  и  $m^*$  пригодны не только для амидов, но и для ряда других слабых оснований, спектры которых с ростом концентрации кислоты сдвигаются вдоль оси длин волн.

Таблица 3

Концентрации  $H_2SO_4$  при полупротонизации амидов, рассчитанные по методу расщепленных гидратных состояний (I метод) и на основе факторного анализа (II метод)

Соединение	Концентрация $H_2SO_4$ масс.%		Разность $\Delta\% =$ $= \%(I) - \%(II)$
	I метод	II метод	
I. Бензамид	34,20	32,90	1,30
2. N-Этилбензамид	37,80	36,60	1,20
3. N-Изопропилбензамид	34,55	35,80	-1,25
4. N-Изобутилбензамид	42,50	44,55	-2,05
5. N-втор-Бутилбензамид	33,45	35,20	-1,75
6. N-трет-Бутилбензамид	29,25	29,85	-0,60
7. N-Бензилбензамид	37,45	41,15	-3,70
8. $\alpha$ -Метил-N-бензилбензамид	39,04	43,75	-4,71
9. N, N-Диэтилбензамид	26,40	26,70	-0,30
10. N, N-Диизопропилбензамид	15,53	24,40	-8,87
II. Бензоилпиперидин	23,80	28,10	-4,30

Таблица 4

Зависимость индикаторного отношения амидов  
от концентрации серной кислоты

масс. % $H_2SO_4$	lg I			
	I метод	II метод	I метод	II метод
	Бензамид		N-Изопропилбензамид	
14	-0,99	-0,91	-1,05	-1,07
20	-0,69	-0,60	-0,73	-0,77
26	-0,40	-0,32	-0,43	-0,48
32	-0,11	-0,04	-0,13	-0,19
38	0,19	0,25	0,18	0,11
44	0,50	0,54	0,51	0,42
50	0,83	0,85	0,85	0,75
	N-трет-Бутилбензамид		N,N-Диэтилбензамид	
12	-0,92	-0,95	-0,73	-0,72
18	-0,59	-0,61	-0,41	-0,41
24	-0,27	-0,30	-0,12	-0,12
30	0,04	0,01	0,18	0,15
36	0,36	0,33	0,47	0,44
42	0,70	0,66	0,78	0,72
48	1,05	1,01	1,11	1,03
	N-Изобутилбензамид		α-Метил-N-бензилбензамид	
18	-0,96	-1,06	-0,89	-0,88
24	-0,71	-0,81	-0,63	-0,66
30	-0,48	-0,57	-0,38	-0,45
36	-0,25	-0,34	-0,13	-0,25
42	-0,02	-0,10	0,13	-0,06
48	0,22	0,14	0,39	0,14
54	0,47	0,39	0,67	0,35
60	0,74	0,67	0,97	0,56
66	1,04	0,98	1,32	0,81

## Л и т е р а т у р а

1. Берштейн И.Я., Каминский Д.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. - Л.: Химия, 1975.
2. R.A. Cox, K. Yates. Can. J. Chem., 59, 1560 (1981).
3. Ü. Haldna, A. Murshak. Computers and Chemistry, 8, 201 (1984).
4. R.A. Cox, K. Yates. J. Amer. Chem. Soc., 100, 3861 (1978).
5. Malinowski E.R., Howery D.G. Factor analysis in chemistry. New York : John Wiley & Sons, 1980.
6. R.A. Cox, L.M. Druet, A.E. Klausner, T.A. Modro, P. Wan, K. Yates. Can.J. Chem., 59, 1568 (1981).
7. Bevington P.R. Data reduction and error analysis for the physical sciences. New York : McGraw-Hill, 1969.
8. Рузинов Л.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. М.: Химия, 1980.

УДК (539.19+541.127):547.632

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЗАРЯДА ЦЕНТРАЛЬНОГО УГЛЕРОДНОГО  
АТОМА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СОПРЯЖЕННЫХ  
ИОНОВ ТРИАРИЛМЕТАНОВОГО РЯДА

В.В.Синёв, Ю.Е.Иванов, С.А.Зачеславский

Ленинградский инженерно-экономический институт им.П.Толья-  
ти, Кафедра химии и химической технологии, Ленинград, 191002

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета, Кафед-  
ра физической химии, Ленинград, 198013

Ленинградский институт текстильной и легкой промышленности  
им.С.М.Кирова, Кафедра общей химии, Ленинград, 191065

Поступило 6 марта 1986 г.

На основании результатов квантовохимических расчетов (метод ШЦП/2) некоторых сопряженных карбониевых ионов триарилметанового ряда и экспериментальных данных о термодинамике и кинетике ионных реакций с их участием показано наличие корреляции между  $\delta^+$ -зарядом центрального углеродного атома изученных катионов и значениями  $\lg k$  и  $pK_{R^+}$  этих реакций. Проведенное исследование подтверждает справедливость представления о том, что определяющим фактором изменения реакционной способности триарилметильных ионов по отношению к нуклеофильным реагентам является величина  $\delta^+$ -заряда на центральном углеродном атоме.

Как известно, одной из основополагающих идей современной теории реакционной способности является представление об определяющей роли характера распределения зарядов в молекулах реагентов, отражающего структурные особенности последних,

а также природу их взаимодействия со средой<sup>1-3</sup>.

Весь накопленный к настоящему времени обширный экспериментальный материал по реакциям с участием сопряженных ионов триарилметанового ряда<sup>2,4,5</sup> свидетельствует о том, что важнейшим фактором, определяющим термодинамическое и кинетическое поведение этих ионов в реакциях с нуклеофильными агентами, является величина  $\delta^+$ -заряда центрального углеродного атома. Именно с этих позиций удается объяснить ряд количественных закономерностей, наблюдаемых в сериях триарилметильных ионов: линейность свободных энергий, изокинетическое соотношение и др.

Представлялось интересным провести независимый анализ величины  $\delta^+$ -заряда в серии замещенных триарилметильных ионов с последующим сопоставлением полученных значений с экспериментальными термодинамическими и кинетическими данными.

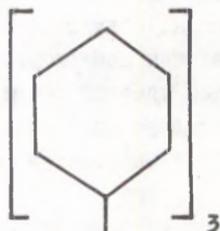
С этой целью нами проведен квантовохимический расчет (метод ШЦД/2<sup>6,7</sup>) триарилметилкатиона (I), а также его замещенных, содержащих от одной до трех  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -групп в пара-положении к центральному углеродному атому (II)-(IV).

Использование литературных данных о квантовохимических расчетах триарилметилкатионов с помощью MOX и метода ШЦД<sup>8</sup> было признано нецелесообразным, поскольку всевалентный метод ШЦД/2 позволяет рассчитывать электронную структуру органических объектов более успешно, чем  $\mathcal{K}$ -электронные методы<sup>6,7</sup>.

Из анализа полученных результатов (см.схемы) следует, что в соответствии с качественными представлениями об электронной структуре триарилметильных ионов, в катионах (I)-(IV) наибольшая величина положительного заряда локализована на центральном углеродном атоме. Наблюдается четкая закономерность, свидетельствующая об убывании этого заряда по мере увеличения числа электронодонорных заместителей в сопряженном ионе, участвующих в делокализации положительного заряда последнего.

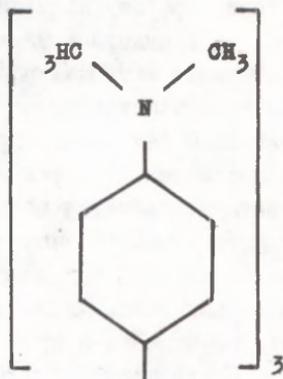
Проведя сопоставление данных квантовохимического рас-

0.079  
-0.005  
0.065  
-0.030  
0.235



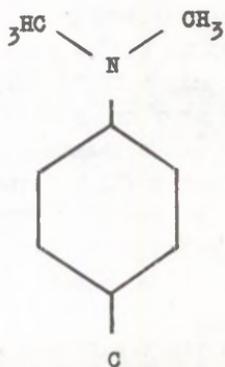
(I)

0.086  
-0.164  
0.191  
-0.056  
0.075  
-0.049  
0.217



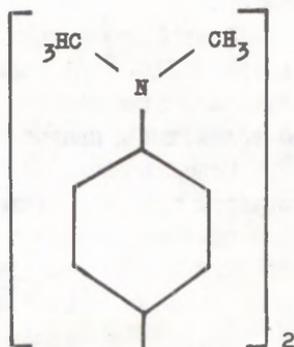
(IV)

0.085  
-0.157  
0.201  
-0.059  
0.080  
-0.051  
0.226



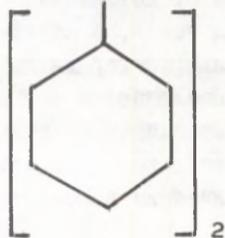
(II)

0.086  
-0.161  
0.196  
-0.057  
0.078  
-0.053  
0.221  
-0.023  
0.058  
-0.005  
0.069



(III)

-0.028  
0.061  
-0.004  
0.074



чета с результатами, полученными при изучении кинетики взаимодействия катионов (II)-(IV) с сульфит-анионом ( $\text{H}_2\text{O}$ , 298 K,  $\mu = 0$ ), мы установили наличие линейной корреляции между величинами  $\lg k$  и  $\delta^+$  для соответствующих катионов (рис. I).

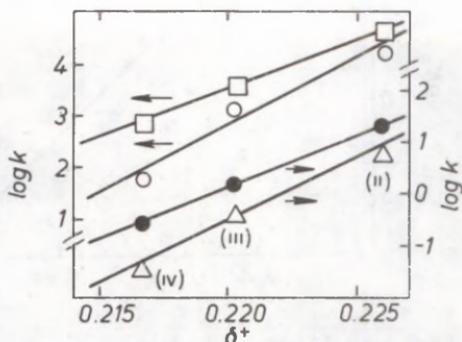


Рис. I. Зависимость констант скорости взаимодействия триарилметильных ионов с различными анионами (298 K) от величины  $\delta^+$ -заряда:

- X -  $\text{SO}_3^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ; II.  $k = 4,38 \cdot 10^4$  л/моль.с;  
 III.  $k = 3,87 \cdot 10^3$  л/моль.с;  
 IV.  $k = 7,9 \cdot 10^2$  л/моль.с.

- -  $\text{OH}^-$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) - данные 9-11  
 ○ -  $\text{CH}_3\text{O}^-$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) - данные 12, 13  
 Δ -  $\text{CN}^-$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) - данные 14, 15 (293 K)

На том же рисунке приведены литературные данные для кинетики взаимодействия катионов (II)-(IV) с различными анионами. Во всех случаях  $\lg k$  является возрастающей линейной функцией величины  $\delta^+$ -заряда. Значения  $pK_{R^+}$  16, 17 изученных катионов также находятся в линейной зависимости от величины заряда центрального углеродного атома (рис. 2).

Из всего вышеизложенного следует, что зависимость  $\lg k$  (или  $pK_{R^+}$ ) от величины  $\delta^+$ -заряда может быть описана уравнением прямой вида

$$\lg k = A \delta^+ + B, \quad (I)$$

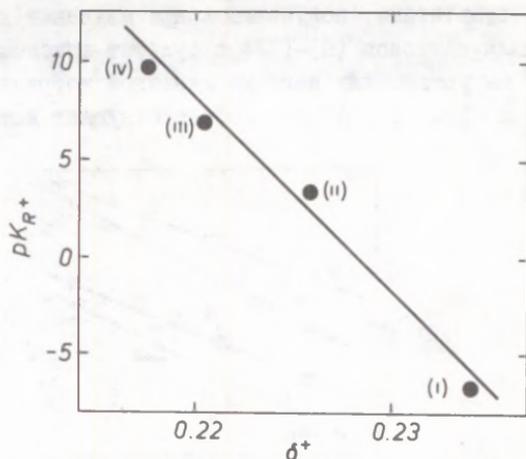


Рис. 2. Влияние  $\delta^+$ -заряда центрального углеродного атома на величину  $pK_{R^+}$  (296 К) триарилметильных ионов (I)-(IV):

$$pK_{R^+} = (200 \pm 20) - (880 \pm 90)\delta^+ ;$$

$$r = 0,990; \quad S = 1,256; \quad n = 4.$$

Таблица

Параметры корреляционных уравнений вида  $\lg K = A\delta^+ + B$  для взаимодействия катионов (I)-(IV) с различными анионами (298 К)

Анион (растворитель)	A	-B	r	S
$SO_3^{2-}$ ( $H_2O$ )	$188 \pm 3$	$38 \pm 1$	0,999	0,019
$OH^-$ ( $H_2O$ )	$209 \pm 6$	$46 \pm 1$	0,999	0,042
$CH_3O^-$ ( $CH_3OH$ )	$259 \pm 35$	$54 \pm 8$	0,991	0,232
$CN^-$ ( $H_2O$ ) <sup>a</sup>	$237 \pm 15$	$53 \pm 3$	0,998	0,102

<sup>a</sup> 293 К

где K - константа скорости или равновесия для реакции с участием триарилметильных ионов; A и B - коэффициенты прямой.

Значения А и В для рассмотренных реакций приведены в таблице и в подписи к рис. 2. Из рассмотрения данных таблицы следует, что величина коэффициента А для кинетических серий мало зависит от природы нуклеофила. Такой результат вполне согласуется с представлением о разобщенности "катионного" и "анионного" фрагментов активированного комплекса реакций рассматриваемого типа ("раннее" переходное состояние) <sup>18, 19</sup>.

Воспользовавшись уравнением (1), мы провели оценку констант скорости некоторых реакций с участием катиона (I), которые не могут быть получены экспериментальным путем из-за высокой реакционной способности данного катиона. Полученные значения  $\lg k$  составили:  $3,12 \pm 0,05$  для реакции с гидроксид-анионом и  $6,18 \pm 0,05$  для реакции с сульфит-анионом.

Таким образом, проведенное исследование полностью подтвердило справедливость представления об определяющей роли  $\delta^+$ -заряда центрального углеродного атома в термодинамике и кинетике реакций с участием сопряженных ионов триарилметанового ряда.

Данные о структуре триарилметильных ионов взяты из литературы <sup>20</sup>.

#### Литература

1. Э.Стрейтвизер. Теория молекулярных орбит. - М.: Мир, 1965, 436с.
2. Д.Бетел, В.Голд. Карбониевые ионы. - М., Мир, 1970, 416с.
3. М.В.Базилевский. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. - М., Химия, 1969, 303с.
4. Н.К.Дено. - В кн.: Современные проблемы физической органической химии. - М., Мир, 393, 1967.
5. В.В.Синев. - В кн.: Вопросы физической органической химии. Вып. I., Л., Изд-во ЛГУ, 149, 1980.
6. J.A.Pople, D.P.Santry, G.A.Segal, J.Chem. Phys., 43, 129 (1965).
7. J.A.Pople, G.A.Segal, J.Chem.Phys., 44, 3289 (1966).
8. С.А.Ломоносов и др. Ж.аналит.химии, 28, 1653 (1973).

9. J.C.Turgeon, V.K.La Mer, J.Am.Chem.Soc., 74, 5988(1952).
10. Г.С.Идлис, О.Ф.Гинзбург, ЖОрХ, 2, 1284 (1966).
11. В.В.Синев, А.В.Александр, М.П.Павлова. ЖОрХ, 16, 1684 (1980).
12. В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, В.П.Кузнецова. ЖОрХ, 18, 1147 (1982).
13. В.В.Синев, В.П.Кузнецова, О.Ф.Гинзбург. ЖОрХ, 17, 978, (1981).
14. В.В.Синев, Т.А.Николова, ЖОрХ, 20, 778 (1984).
15. В.В.Синев, Т.А.Николова, ЖОрХ, 19, 756 (1983).
16. О.Ф.Гинзбург, Н.С.Мельникова, ЖОХ, 25, 1156 (1955).
17. Н.Г.Белоцерковская, О.Ф.Гинзбург, ЖОХ, 23, 160 (1963).
18. М.П.Павлова, В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, Реакц.способн. орг.соед., 15, 389 (1978).
19. C.D.Ritchie, P.O.I.Virtanen, J.Am.Chem.Soc., 94, 4966 (1972).
20. A.H.Gomes de Mesquita, C.H.Mac-Gillary, K.Eriks, Acta Cryst., 18, 437 (1965).

Реакц. способн.  
орг.соед., т.23,  
вып.1(81), 1986.

УДК 577.152.344.02

СОЛЕЗАВИСИМОЕ ПРОМОТИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДЕАЦИЛИРОВАНИЯ  $p$ - $N,N,N$ -ТРИМЕТИЛАММОНИЙ-транс-ЦИННАМОИЛХИМОТРИПСИНА

М.Ю.Паберит, М.М.Пейпс, А.А.Аавиксаар  
Сектор биохимии Института химической и биологической физики АН ЭССР, Таллин 200026, а/я 670, Эстонская ССР

Поступило 18 марта 1986 г.

Изучено влияние  $KCl$  и  $CsCl$  на константу скорости реакции деацилирования  $p$ - $N,N,N$ -триметиламмоний-транс-циннамоилхимотрипсина (ТМАЦ-ХТ) в присутствии эффекторов - индола и ацетонитрила, связывающихся в гидрофобной щели в активном центре этого ацилфермента. Показано, что солевая зависимость деацилирования комплексов ТМАЦ-ХТ с эффекторами резко отличается от солевой зависимости деацилирования ТМАЦ-ХТ и совпадает с общей солевой зависимостью деацилирования ацилхимотрипсинов, в которых ацильная группа взаимодействует с гидрофобной щелью в активном центре фермента. Изменение типа солевой зависимости деацилирования в результате введения молекулы эффектора в гидрофобную щель проявляется в виде промотирования реакции, зависящего от концентрации соли в реакционной среде.

В предыдущих сообщениях из нашей лаборатории<sup>1,2</sup> было высказано предположение, что взаимодействие ацильной группы ацилхимотрипсина с гидрофобной полостью в активном центре фермента вносит определенный вклад в параметры кинетического эффекта высаливания в реакции деацилирования; это приво-

дит к появлению двух типов солевых зависимостей деацилирования, которые отражают наличие или отсутствие взаимодействия ацильной группы с гидрофобной щелью в активном центре ацилфермента. На рисунке 1 показаны солевые зависимости константы скорости деацилирования циннамоилхимотрипсина, 3-(2-фурил)акрилоилхимотрипсина, N-ацетил-L-тирозилхимотрипсина и п-N,N,N-триметиламмоний-транс-циннамоилхимотрипсина (ТМАЦ-ХТ). Влияние KCl на константу скорости деацилирования этих ацилферментов в основном обусловлено кинетическим эффектом высаливания<sup>1</sup>, в соответствии с уравнением

$$\lg k_3 = \lg k_3^0 + \Delta k_{k_3} c + \Delta B_{k_3} c^2 \quad (1)$$

где  $c$  - концентрация соли, а  $\Delta k$  и  $\Delta B$  обозначают разности в параметрах высаливания исходного и активированного состояний реакции (детальный анализ влияния солей будет опубликован особо). Из рис. 1 видно, что данные для циннамоилхимотрипсина, 3-(2-фурил)акрилоилхимотрипсина и N-ацетил-L-тирозилхимотрипсина, в которых ковалентно связанная ацильная группа взаимодействует с гидрофобной полостью в активном центре фермента, ложатся на одну общую зависимость. В ТМАЦ-ХТ гидрофобная щель фермента свободна, о чем свидетельствует возможность промотировать его деацилирование в присутствии 2,99 М KCl индолем<sup>6</sup>, который, благодаря способности связываться в гидрофобной полости фермента, является типичным конкурентным ингибитором реакций  $\alpha$ -химотрипсина со специфическими субстратами. Из рис. 1 видно, что солевая зависимость константы скорости деацилирования ТМАЦ-ХТ резко отличается от зависимости для других ацилферментов.

В связи с тем, что кинетический эффект высаливания в реакции деацилирования ацилхимотрипсинов зависит от наличия взаимодействия между гидрофобной полостью фермента и ацильным лигандом, представляет интерес выяснить, как отражается в кинетическом эффекте высаливания взаимодействие гидрофобной полости с молекулой индивидуального вещества - эффектора. Для этого требуется изучение зависимости промотирования реакции деацилирования от концентрации соли.

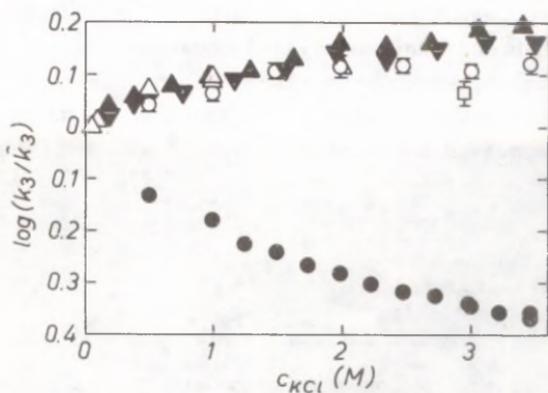


Рис. 1. Зависимость деацилирования ацилхимотрипсинов от концентрации KCl:  $\blacktriangledown$  - циннамоилхимотрипсин<sup>1</sup>;  $\blacktriangle$  - 3-(2-фурил)акрилоилхимотрипсин<sup>2</sup>;  $\triangle$  - N-ацетил-L-тирозилхимотрипсин (данные по влиянию KCl на  $k_{кат}$  в реакции  $\alpha$ -химотрипсина с этиловым эфиром N-ацетил-L-тирозина<sup>3</sup>; в этой реакции  $k_{кат} \approx k_3^{4,5}$ );  $\bullet$  - TMAc-XT (часть данных из <sup>6</sup>);  $\circ$  - комплекс TMAc-XT с индолом;  $\square$  - комплекс TMAc-XT с ацетонитрилом. Данные пронормированы,  $k_3^0$  - константа в отсутствие KCl (в случае N-ацетил-L-тирозилхимотрипсина - при 0,01 м KCl).

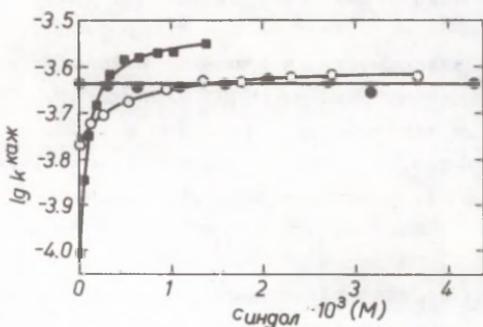


Рис. 2. Зависимость деацилирования TMAc-XT от концентрации индола:  $\bullet$  - в отсутствие соли;  $\circ$  - при 0,496 м KCl;  $\blacksquare$  - при 3,46 м KCl. Кривые проведены по уравнению (3). Условия эксперимента см. в табл. 1.

Деацилирование ацилхимотрипсинов EA, в которых ковалентно связанный ацильный остаток оставляет гидрофобную по-  
 лость свободной, может ускоряться (промотироваться) в при-  
 сутствии эффектора Э благодаря образованию комплекса EAЭ с  
 увеличенной реакционной способностью<sup>7,8</sup>



где K - константа диссоциации комплекса EAЭ. В настоящей  
 работе исследовалась зависимость параметров схемы (2) от  
 концентрации KCl и CsCl в реакционной среде; эффекторами  
 служили индол и ацетонитрил.

Полученные данные обрабатывались по уравнению (3)

$$k_{\text{набл}} = \frac{k_3 + k_3' \frac{[\text{Э}]}{K}}{1 + \frac{[\text{Э}]}{K}}, \quad (3)$$

вытекающему из схемы (2). На рисунке 2 в качестве примера  
 приведены зависимости  $\lg k_{\text{набл}}$  от концентрации индола при  
 трех различных концентрациях KCl. Из рисунка видно, что в  
 отсутствие KCl индол не влияет на константу скорости реак-  
 ции ( $k_3' = k_3$ ), а зависимости, измеренные в присутствии со-  
 ли, хорошо описываются уравнением (3). Результаты обработ-  
 ки всех полученных зависимостей приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что все параметры схемы (2) зависят  
 от концентрации соли. Константы скорости деацилирования  
 комплекса TMAЦ-ХТ с индолом при различных концентрациях KCl  
 показаны на рис. 1. По рисунку можно сказать, что они весьма  
 хорошо ложатся на верхнюю зависимость, другими словами, при  
 насыщении TMAЦ-ХТ индолом точка на этом графике поднимается  
 с нижней зависимости на верхнюю. Такой же результат был  
 получен при сопоставлении данных по влиянию CsCl на деацили-  
 рование циннамоилхимотрипсина<sup>1</sup> и на промотирование деацилиро-

Таблица 1

Влияние солей на прототирование деацелирования ТМАЦ-ХТ индолом<sup>а</sup>

соль	$\sigma_{\text{соль}}$ (М)	$k_3 \cdot 10^4$ (с <sup>-1</sup> )	$K \cdot 10^4$ (М)	$k'_3/k_3$
	0	$2,320 \pm 0,004$	нет прототирования	
КСl	0,496	$1,718 \pm 0,017$	$5,26 \pm 0,64$	$1,48 \pm 0,02$
	0,991	$1,531 \pm 0,023$	$4,08 \pm 0,56$	$1,76 \pm 0,04$
	1,48	$1,324 \pm 0,019$	$2,96 \pm 0,23$	$2,24 \pm 0,04$
	1,98	$1,217 \pm 0,026$	$3,25 \pm 0,34$	$2,49 \pm 0,06$
	2,47	$1,109 \pm 0,015$	$2,14 \pm 0,12$	$2,74 \pm 0,04$
	2,99	$1,036 \pm 0,011$	$1,78 \pm 0,09$	$2,84 \pm 0,04$
	3,46	$0,983 \pm 0,019$	$1,63 \pm 0,13$	$3,10 \pm 0,07$
	СsCl	0,601	$1,444 \pm 0,016$	$4,88 \pm 0,44$
1,20		$1,281 \pm 0,014$	$4,69 \pm 0,33$	$2,11 \pm 0,03$
2,19		$1,164 \pm 0,024$	$4,41 \pm 0,46$	$2,59 \pm 0,06$
3,40		$1,133 \pm 0,022$	$3,96 \pm 0,39$	$2,60 \pm 0,06$
4,63		$1,158 \pm 0,013$	$4,22 \pm 0,31$	$2,71 \pm 0,05$
5,85		$1,461 \pm 0,029$	$2,29 \pm 0,33$	$2,11 \pm 0,06$

<sup>а</sup> Спектрофотометрически при 299 нм были измерены кривые псевдопервого порядка при  $25,0 \pm 0,2$  °С, рН 9,10 (0,05 м карбонатный буфер; при таком значении рН в кинетике деацелирования не проявляется влияние солей на ионогенные равновесия в ферменте<sup>1,6</sup>). Константы скорости (2-3 параллельных опыта) измерялись при 9-10 различных концентрациях индола при каждой концентрации соли, взвешенные средние констант скорости обрабатывались по уравнению (3) (в логарифмированном виде), учитывая, что

$$[\text{Э}] = 0,5 \{ [\text{Э}]_0 - [\text{EA}]_0 - k + \sqrt{(k + [\text{EA}]_0 - [\text{Э}]_0)^2 + 4k[\text{Э}]_0} \},$$

где индекс "ноль" отмечает исходные концентрации. Приведены значения параметров вместе со среднеквадратичными ошибками, найденные методом нелинейной регрессии<sup>9</sup>.

вания ТМАЦ-ХТ индолом (данные в табл. 1).

С целью исследования чувствительности слезависимого промотирования к выбору эффектора в таких же условиях измерялось влияние ацетонитрила на деацилирование ТМАЦ-ХТ. Аналогично индолу, ацетонитрил не промотировал реакцию в отсутствие соли, а при 2,94 М концентрации КСl его влияние описывалось уравнением (3) с параметрами  $k_2 = (1,06 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ,  $K = 0,37 \pm 0,06 \text{ М}$ ,  $k'_3 = (2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Сопоставление констант скоростей деацилирования комплексов ТМАЦ-ХТ с индолом и с ацетонитрилом (рис. 1) показывает, что оба эффектора промотируют реакцию в почти одинаковой степени, хотя, как видно из сравнения с данными табл. 1, константа диссоциации комплекса с индолом в 2000 раз ниже, чем комплекса с ацетонитрилом.

В итоге можно сделать вывод, что тип зависимости константы скорости деацилирования ацилхимотрипсинов от концентрации соли определяется тем, находится ли в гидрофобной цели лиганд - или ацильная группа, или молекула эффектора. Если ацильная группа ацилфермента оставляет гидрофобную цель свободной, то изменение типа солевой зависимости деацилирования при введении в гидрофобную цель молекулы эффектора проявляется в виде слезависимого промотирования реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M.Paberit, M.Peips, A.Aaviksaar, *Biochim.Biophys.Acta*, 789, 257 (1984).
2. М.Паберит, А.Аавиксаар, *Изв. АН ЭССР, Химия*, 34, 114 (1985).
3. L.Goldstein, *Biochemistry*, 11, 4072 (1972).
4. M.L.Bender, F.J.Kézdy, C.R.Gunther, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 3714 (1964).
5. I.V.Berezin, N.F.Kazanskaya, A.A.Klyosov, *FEBS Lett.*, 15, 121 (1971).
6. М.Паберит, А.Аавиксаар, *Изв. АН ЭССР, Химия*, 32, 273 (1983).
7. L.Moore, J. de Jersey, *Aust. J.Biol.Sci.*, 23, 607 (1970).
8. А.А.Клёсов, В.М.Андреев, И.В.Березин, *Биохимия*, 39, 1222, (1974).
9. G.N.Wilkinson *Biochem. J.*, 80, 324 (1961).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ И РАСТВОРИТЕЛЯ  
НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ  $\alpha$ -АМИНОКЕТОНОВ

Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, А.В.Аникеев

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

Поступило 26 марта 1986 г.

Исследована кинетика взаимодействия  $\alpha$ -галогенацетофенонов с пиперидином в широком ряду органических растворителей при 30°C. Найдены и обсуждены количественные закономерности влияния различных свойств растворителя (полярности, поляризуемости и др.) на скорость бимолекулярной реакции образования  $\alpha$ -пиперидинацетофенона.

Обсуждена конформационная структура  $\alpha$ -хлорацетофенона на различных стадиях его реакции с пиперидином.

Скорость образования  $\alpha$ -аминокетонов в реакциях  $\alpha$ -бром-ацетофенона с различными аминами существенно зависит от структуры нуклеофила и природы растворителя<sup>1</sup>. Кроме того, свойства растворителя и заместитель в  $\alpha$ -положении по отношению к карбонильной группе в молекулах  $\alpha$ -галогенацетофенона в значительной мере определяют характер их ротамеризации<sup>2,3</sup>. Поэтому весьма естественным является изучение взаимоотношений между конформациями электрофила и его поведением в указанных реакциях, когда в качестве причины, ответственной за изменение спектроскопических и кинетических характеристик электрофила, выбрана природа растворителя.

Целью настоящей работы является изучение влияния природы уходящей группы и свойств растворителя на скорость реакции образования  $\alpha$ -аминокетонов, а также выявление конформа-

ционной принадлежности  $\alpha$ -хлорацетофенона на различных стадиях его реакции с пиперидином.

### Экспериментальная часть

$\alpha$ -Галогенацетофеноны, пиперидин и растворители очищали, как описано<sup>4</sup>.

Контроль за ходом реакции, протекающей<sup>1</sup> в соответствии со стехиометрическим уравнением (1), осуществляли методом



аргентометрического потенциометрического титрования образующихся галогенид-монов. Расчет констант скорости реакций второго порядка проводили по формуле (2), где  $a$  и  $b$  (M) —

$$k = \frac{1}{(b-2a)t} \ln \frac{a(b-2x)}{(a-x)b} \quad (2)$$

начальные концентрации  $\alpha$ -галогенацетофенона и пиперидина соответственно,  $x$  (M) — концентрация продукта реакции в момент времени  $t$  (сек).

Доказательство справедливости уравнения (1) при  $\text{NaI}=\text{ClI}$  осуществлялось путем выделения продуктов реакции  $\alpha$ -хлорацетофенона с пиперидином, проведенной в условиях, близких к кинетическим. Оказалось, что хлоргидрат  $\alpha$ -пиперидинацетофенона, полученный из растворов циклогексана, диоксана и нитробензола, имеет характеристики, идентичные измеренным ранее<sup>5</sup>.

### Обсуждение результатов

Константы скорости реакций, вычисленные по уравнению (2), во всех растворителях постоянны по ходу процесса и не зависят от исходных концентраций реагентов. Лишь в циклогексане в случае  $\alpha$ -хлорацетофенона они монотонно возрастают по ходу процесса, в то время как для  $\alpha$ -бромацетофенона имеет место обратный эффект (табл.1). Это свидетельствует о том, что в циклогексане наряду с основным бимолекулярным по-

Таблица 1

Кинетика взаимодействия различных  $\alpha$ -галогенацетофенонов с пиперидином в циклогексане, 30°C

$t \cdot 10^{-5}$ , сек	Выход, %	$k \cdot 10^5$ , $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$t \cdot 10^{-3}$ , сек	Выход, %	$k \cdot 10^3$ , $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
NaI=Cl; $a=0,0103 M, b=0,0416 M$			NaI=Br; $a=0,0251 M, b=0,0308 M$		
1,51	6,8	1,14	0,30	3,8	2,62
2,42	12,9	1,42	0,60	6,6	2,32
3,45	20,6	1,70	1,20	12,4	2,29
4,80	33,8	2,27	2,40	21,0	2,10
5,89	46,3	2,92	4,32	33,8	2,15
6,87	59,4	3,84	5,04	37,6	2,14
6,89	60,1	3,91	6,90	48,2	2,29
7,57	67,2	4,46	9,00	53,8	2,13
			13,9	66,8	2,14
$k_0 = 9,9 \cdot 10^{-6} M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$			$k_0 = 2,71 \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$		

током реакции реализуется еще ряд взаимодействий, не учитываемых уравнением (2). Их исследование будет проведено позже. Здесь для характеристики этих процессов использованы экстраполяционные (на нулевое время) константы скорости реакций ( $k_0$ ). Величины  $k_0$  практически не изменяются при варьировании концентраций  $\alpha$ -галогенацетофенонов и линейно зависят от начальной концентрации пиперидина (табл.2), что свидетельствует о его каталитическом влиянии на скорость изучаемой реакции.

Сравнение полученных констант скорости реакций (табл.3) показывает, что реакционная способность  $\alpha$ -бромацетофенона более чем в 100 раз превосходит таковую для  $\alpha$ -хлорацетофенона. Взаимное сопоставление величин  $k_{Cl}$  и  $k_{Br}$  дает прямую линию с хорошими статистическими показателями, что является свидетельством идентичности механизмов изучаемых реакций:

Таблица 2

Величины экстраполированных на нулевой момент времени констант скорости ( $k_0$ ) реакций  $\alpha$ -галогенацетофенонов с пи-перидином в циклогексане при различных начальных концентрациях реагентов, 30°C

a, M	b, M	$k_0 \cdot 10^5$ , $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	a, M	b, M	$k_0 \cdot 10^3$ , $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
NaI = Cl			NaI = Br		
0,00516	0,0416	1,17	0,00503	0,0406	3,24
0,0103	0,0416	0,99	0,100	0,0406	3,18
0,0175	0,0416	0,87	0,167	0,0406	3,19
0,0258	0,0416	1,20	0,0250	0,0406	3,21
0,0250	0,0105	0,46	0,0251	0,0103	1,77
0,0250	0,0316	0,90	0,0251	0,0308	2,71
0,0250	0,0632	1,51	0,0251	0,0612	4,17
0,0250	0,105	2,15	0,0251	0,102	6,33
$k_0 = (3,16 \pm 0,57) \cdot 10^{-6} +$ $+ (1,78 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} b$ , (3) $s = 6,4 \cdot 10^{-7}$ (3,8%), R = 0,997			$k_0 = (1,20 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} +$ $+ (4,98 \pm 0,11) \cdot 10^{-2} b$ , (4) $s = 7,9 \cdot 10^{-5}$ (1,7%), R = 0,999		

$$\lg k_{Br} = (1,88 \pm 0,05) + (8,85 \pm 0,16) \cdot 10^{-1} \lg k_{Cl}, \quad (5)$$

$$s = 0,05 \text{ (1,60\%)}, r = 0,999, n = 11.$$

При исследовании влияния растворителей на скорость взаимодействия  $\alpha$ -бромацетофенона с первичными и вторичными аминами было установлено<sup>1</sup>, что скорость реакции в электроно-донорных растворителях (ацетон, диоксан и бензол) претерпевает значительные положительные отклонения от зависимости Кирквуда. Это свидетельствует о том, что исследуемая реакция весьма чувствительна к изменению поляризуемости и специфических свойств реакционной среды, поэтому для количественного описания влияния этих факторов на реакционную способность различных  $\alpha$ -галогенацетофенонов мы использовали четырехпа-

Таблица 3

Величины констант скорости реакций второго порядка  
 $\alpha$ -галогенацетофенонов с пиперидином в различных раство-  
 рителях, 30°C

№	Растворитель	$k_{Cl} \cdot 10^4, M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_{Br} \cdot 10^2, M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
1	Циклогексан	0,0316 $\pm$ 0,0057	0,120 $\pm$ 0,007
2	Мезитилен	1,29 $\pm$ 0,02	2,50 $\pm$ 0,03
3	Толуол	3,18 $\pm$ 0,04	6,41 $\pm$ 0,08
4	Бензол	5,30 $\pm$ 0,09	9,83 $\pm$ 0,15
5	Хлорбензол	14,5 $\pm$ 0,2	21,4 $\pm$ 0,2
6	Диоксан	17,9 $\pm$ 0,3	29,1 $\pm$ 0,3
7	1,2-Дихлорбензол	22,6 $\pm$ 0,3	31,6 $\pm$ 0,1
8	Нитробензол	151 $\pm$ 6	236 $\pm$ 2
9	Бензонитрил	216 $\pm$ 4	255 $\pm$ 2
10	1,4-Диметилбензол	2,26 $\pm$ 0,08	3,85 $\pm$ 0,06
11	1,2-Диметилбензол	3,00 $\pm$ 0,07	5,44 $\pm$ 0,04

раметровое уравнение Коппея - Пальма<sup>6</sup>. Получены следующие  
 регрессионные зависимости<sup>\*</sup>):

$$\lg k_{Cl} = -(14 \pm 2) + (6,6 \pm 1,6)Y + (20 \pm 5)P + (4,8 \pm 2,0) \cdot 10^{-3}B +$$

$$+ (3,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-1}E, \quad (6)$$

$$s = 0,20 (5,1\%), r = 0,99, n = 9;$$

$$\lg k_{Br} = -(9,8 \pm 1,7) + (6,3 \pm 1,6)Y + (16 \pm 5)P + (3,8 \pm 2,0) \cdot 10^{-3}B +$$

$$+ (3,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-1}E, \quad (7)$$

$$s = 0,20 (6,0\%), r = 0,99, n = 9.$$

Уравнения (6) и (7) показывают, что неспецифическая и  
 специфическая сольватация положительно влияет на скорость  
 реакций. При этом, чувствительности реакционной способности

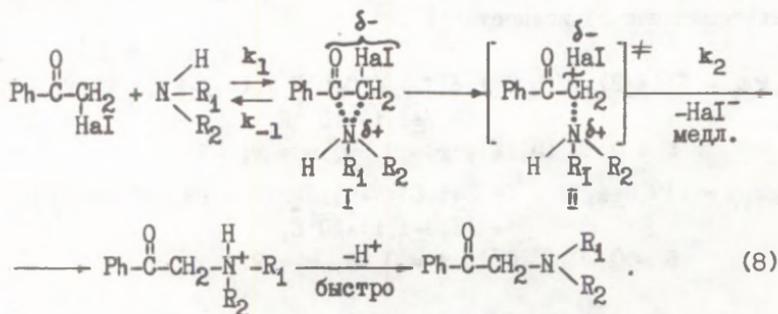
<sup>\*</sup>) Отсутствие параметров B и E для растворителей № 10 и  
 11 (табл.3) обусловило включение в уравнения (6) и (7) толь-  
 ко растворители № 1 - 9.

различных  $\alpha$ -галогенацетофенонов к изменению специфических и неспецифических свойств в исследованном ряду растворителей оказались статистически неразличимы.

Рассмотрение абсолютных вкладов каждого из сольватационных эффектов в изменение реакционной способности  $\alpha$ -галогенацетофенонов при переходе от газовой фазы ( $\lg k_{G1} = -14$ ,  $\lg k_{Br} = -9,8$ ,  $Y=P=B=E=0$ ) к любому из использованных нами растворителей указывает на преобладающее влияние поляризуемости. Так например, переход от газовой фазы к толуолу ( $Y = 0,23949$ ,  $P = 0,38285$ ,  $B = 58 \text{ см}^{-1}$ ,  $E = 1,3$ ) сопровождается сольватационными эффектами на величинах  $\lg k_{G1}$  и  $\lg k_{Br}$ , равными 1,6; 7,7; 0,28; 0,48 и 1,5; 6,1; 0,22; 0,44 соответственно.

Следует отметить, что аналогичное преобладание фактора поляризуемости наблюдалось<sup>7</sup> и при исследовании влияния среды на изменение конформационных частот C=O-валентных колебаний  $\alpha$ -хлорацетофенона, что, по-видимому, является результатом непосредственного участия карбонильного фрагмента молекулы электрофила в реакционном акте.

Ранее<sup>8</sup> была предложена схема механизма реакций  $\alpha$ -бром-ацетофенона с различными аминами:



При рассмотрении данной схемы возникает вопрос о конформационной принадлежности молекулы  $\alpha$ -галогенацетофенона на различных стадиях реакции.

В первой равновесной быстрой стадии образования комплекса Дьюара - Уинстайна (I) (см. схему (8)) нуклеофильная

сольватация субстрата молекулой амина должна изменять его конформацию. Как было уже показано<sup>3</sup>, такой тип сольватации трансформирует субстрат в цис-состояние, откуда вытекает вывод о том, что в комплексе Дьвара - Уинстайна, если он имеет место в рассматриваемой реакции, связи C=O и C-Cl находятся в цис-положении.

Дальнейшее развитие нуклеофильной атаки молекулой амина, приводящее к образованию переходного состояния ( $\ddot{\Pi}$ ), вряд ли сопровождается существенными изменениями конформаций электрофила, поскольку присущие его заслоненному состоянию репульсивные взаимодействия связей C=O и C-Cl должны содействовать отрыву атома галогена в скорость определяющей стадии реакции. Некоторым доказательством этого является уравнение (9), вытекающее из сопоставления констант скорости ре-

$$\begin{aligned} \lg k_{c1} &= (0,3 \pm 2,1) - (1,7 \pm 15) \cdot 10^{-2} (\nu_{C=O}^{\text{гош}} - 1700) - \\ &- (3,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-1} (\nu_{C=O}^{\text{цис}} - 1700), \quad (9) \\ s &= 0,23 (5,9\%), \quad r = 0,98, \quad n = 11 \end{aligned}$$

акций (см. табл.3) с частотами карбонильного поглощения конформеров  $\alpha$ -хлорацетофенона<sup>7</sup>, которое показывает, что свободная энергия активации реакции  $\alpha$ -хлорацетофенона с пиперидином коррелирует только с величиной порядка карбонильной связи цис-формы. Отрицательная чувствительность  $\lg k_{c1}$  к изменению частоты C=O-валентных колебаний цис-формы  $\alpha$ -хлорацетофенона, по-видимому, объясняется дестабилизацией переходного состояния ( $\ddot{\Pi}$ ) в результате уменьшения положительного заряда на  $\alpha$ -атоме углерода при возрастании порядка карбонильной связи. Изменения же порядка C=O-связи заторможенного конформера  $\alpha$ -хлорацетофенона, как это следует из уравнения (9), практически не влияют на величину энергии активации исследуемой реакции.

#### Литература

1. Ж.П.Гельбина. Влияние структуры реагентов и свойств среды на скорость и механизм взаимодействия алифатических ами-

- нов с  $\alpha$ -галогенкетонами.: Автореф.дис.канд.хим.наук. До-  
нецк, 1973, 32 с.
2. Б.А.Арбузов, И.И.Лапкин, И.М.Хаматулина, А.М.Камалютди-  
нова, Ф.Г.Сайткулова, С.Г.Вульфсон, А.Н.Верецагин, Изв.  
АН СССР, Сер.хим., 80 (1978).
  3. В.М.Билобров, А.В.Аникеев, А.Ф.Попов, Реакц.способн.ор-  
ган.соедин., 19, 53 (1982).
  4. Л.М.Литвиненко, Л.А.Перельман, Ж.орг.химии, 3, 936  
(1967); Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.общ.химии, 38, 1969  
(1968); А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс. Ор-  
ганические растворители. М., ИИЛ, 1958, 581 с.
  5. F.F.Blicke, E.S.Blake, J.Amer.Chem.Soc., 52, 235 (1930).
  6. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических ре-  
акций. Л., "Химия", 1977, 359 с.
  7. В.М.Билобров, А.В.Аникеев, А.Ф.Попов, Реакц.способн.ор-  
ган.соедин., 18, 188 (1981).
  8. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, Докл. АН СССР,  
189, 546 (1969).

УДК 547.545.284.3 : 541.127

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ  $\beta$ -КОМПЛЕКСА  
ЯНОВСКОГО В СМЕСИ ТЕТРАГИДРОФУРАН-ВОДА.

С.С.Гитис, Л.Н.Савинова, А.И.Глаз,  
Т.В.Голополосова, А.Я.Каминский

Поступило 4 апреля 1986 г.

Тульский государственный педагогический  
институт имени Л.Н.Толстого

Изучена зависимость скорости разложения  $\beta$ -комплекса Яновского от состава бинарной смеси тетрагидрофуран-вода. Установлено, что на величину константы скорости влияют смещение ион-парного и сольватационного равновесий, а также изменение структуры растворителя.

В изучении механизма реакций активированного нуклеофильного ароматического замещения важное место занимает выяснение влияния различных эффектов среды на стабильность промежуточных продуктов - анионных  $\beta$ -комплексов.

Как показали проведенные ранее исследования <sup>I</sup>  $\beta$ -комплексы Яновского в тетрагидрофуране в значительной мере ассоциированы, что, очевидно, должно сказаться на их спектральных характеристиках и скорости разложения.

Вследствие этого в настоящей работе изучен механизм влияния растворителя на кинетику разложения  $\beta$ -комплексов Яновского (I) в бинарной системе тетрагидрофуран (ТТФ)-вода при изменении молярной доли компонентов от 0 до 1.

Скорость реакции измерялась спектрофотометрически по уменьшению во времени оптической плотности раствора  $\beta$ -комплекса, поэтому необходимо было предварительно выяснить зависимость его спектральных характеристик от состава растворителя.

Таблица I.

Зависимость кинетических и спектральных характеристик  $\beta$ -комплекса Яновского от состава растворителя в смесях тетрагидрофурана с водой

% H <sub>2</sub> O	$n_{H_2O}$	$k \cdot 10^5 \text{с}^{-1}$	$\lambda, \text{нм}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3} \text{л/моль} \cdot \text{см}$
0	0	4,15	550	13,54
нас. р-р кр.эф.	0	1,98	562	15,20
2,5	0,10	6,56	558	14,58
5,0	0,19	8,00	561	15,94
7,5	0,27	9,50	562	15,63
10,0	0,33	10,64	563	15,31
12,5	0,39	10,94	564	14,38
15,0	0,44	11,45	563	13,76
20,0	0,53	11,96	560	12,71
25,0	0,68	12,23	558	12,50
40,0	0,75	11,94	551	11,56
50,0	0,82	10,64	552	11,46
60,0	0,87	8,69	550	10,21
75,0	0,93	4,18	530	7,71
90,0	0,98	3,10	493	6,35
95,0	0,99	2,74	487	6,25
100,0	1,0	1,58	480	

Как видно из таблицы I, добавление к ТТФ воды (до 12,5%) вызывает незначительное bathochromное смещение

максимума и увеличение интенсивности поглощения. При дальнейшем увеличении количества воды наблюдается заметный гипсохромный сдвиг полосы поглощения, который при 100%-ном содержании воды достигает 70 нм. Одновременно происходит уширение полосы и значительное снижение коэффициента поглощения (табл. I, рис. I).

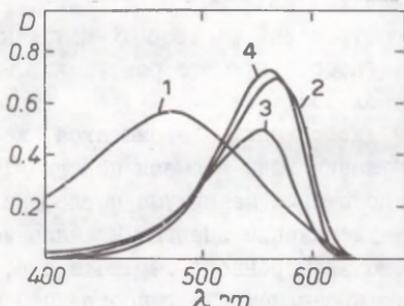
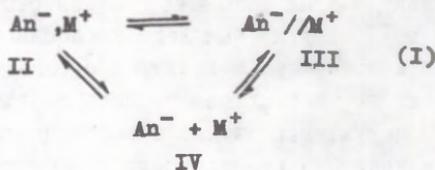
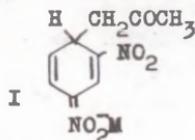


Рис. I. Спектры поглощения комплекса Яновского в системе ТГФ-вода: 1 - вода, 2 - 12,5% H<sub>2</sub>O, 3 - ТГФ, 4 - ТГФ + дибензо-18-краун-6 эфир.

Полученные закономерности можно объяснить смещением ион-парного равновесия (I) и влиянием полярности среды на энергию электронных переходов, причем при низких концентрациях в растворе протонного компонента преобладает первый эффект.



Действительно, поскольку свободным ионам соответствует более длинноволновое поглощение  $\lambda_1$ , то наблюдающийся батохромный сдвиг в электронных спектрах свидетельствует о смещении ион-парного равновесия (I) от контактных (II) и сольватно-разделенных (III) ионных пар в сторону свободных ионов (IV), что согласуется с ростом константы диссоциации комплекса  $K_1$ . Подтверждением связи между смещением ион-парного равновесия и изменениями в электронных спектрах поглощения является также длинноволновый сдвиг  $\lambda_{\max}$  при введении в тетрагидрофурановый раствор  $\beta$ -комплекса дибензо-18-креун-6 эфира, способствующего разрушению ионных ассоциатов (рис. I, табл. I).

В случае полной диссоциации  $\beta$ -комплекса, которая достигается при содержании воды в смеси порядка 10%  $\lambda_1$ , основное влияние на положение максимума поглощения оказывает второй фактор — увеличение энергии и снижение вероятности соответствующего электронного перехода с ростом полярности системы. Это проявляется в гипсохромном смещении полосы поглощения.

Следует отметить, что в диоксано-водных системах  $\lambda_1$  имели место аналогичные изменения спектральных характеристик  $\beta$ -комплексов. В соответствии с тем, что диоксан является менее полярным растворителем, чем ТГФ (диэлектрические проницаемости 7,34 и 2,21  $\lambda_1$  соответственно), в нем батохромное смещение максимума поглощения наблюдается и при более высоких концентрациях воды (вплоть до молярной доли — 0,50–0,70). В то же время в смесях воды с ацетоном или ацетонитрилом полоса поглощения  $\beta$ -комплекса смещается гипсохромно уже при незначительном содержании воды  $\lambda_1$ , поскольку в этих условиях (концентрация  $\beta$ -комплекса порядка  $10^{-4}$  моль/л) комплекс диссоциирован практически нацело и изменения в спектрах отражают лишь влияние растворителя на энергию электронных переходов.

Обнаруженные закономерности должны, очевидно, оказывать влияние на стабильность  $\beta$ -комплексов в исследованных системах. Во всех случаях интенсивность поглощения  $\beta$ -комплекса ( $I$ ) уменьшается во времени, причем зависимость

логарифма оптической плотности от времени линейна. Это позволило вычислить константы скорости псевдопервого порядка реакции разложения окрашенного продукта. Их величины оказались постоянными при изменении начальной концентрации б-комплекса, что подтверждает протекание исследуемой реакции в псевдомономолекулярных условиях. Значения кажущихся констант скорости первого порядка реакции разложения б-комплекса Яновского при различном составе растворителя приведены в таблице I.

Анализ полученных результатов показывает, что добавление к ТТФ небольших количеств воды приводит к заметному ускорению реакции разложения. При изменении молярной доли воды в диапазоне 0,3–0,8 константа скорости реакции остается практически неизменной, тогда как дальнейшее увеличение содержания воды в смешанном растворителе вызывает значительную стабилизацию б-комплекса. Построение зависимости между логарифмом константы скорости разложения ( $\lg k$ ) и функцией диэлектрической проницаемости  $1/D^*$  показывает, что она не является линейной во всем диапазоне изменения состава смеси ТТФ–вода (рис.2).

Наблюдается также резкое отклонение от линейной зависимости  $\lg k$  от молярной доли ( $N$ ) одного из компонентов бинарного растворителя (рис.3). Эти данные, согласно представлениям Пальма<sup>6</sup>, свидетельствуют о том, что для исследуемой системы основную роль играют не диэлектрические эффекты, а специфическая сольватация реагента и активированного комплекса молекулами протонного растворителя.

\* Поскольку при величинах  $D$  функции Кирквуда  $D - 1/2D \mp 2$  и  $1/D$  связаны линейно<sup>4</sup>, нами построены графики в координатах  $\lg k - 1/D$ . При построении использованы зависимости диэлектрической проницаемости от молярной доли воды в ТТФ<sup>5</sup>.

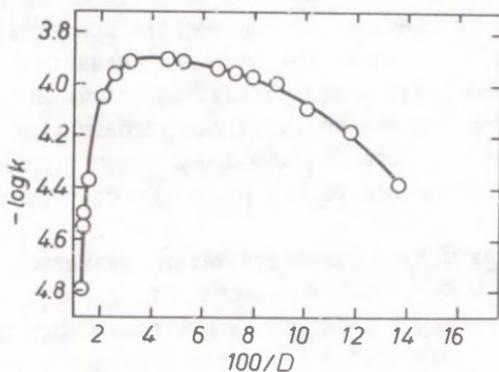


Рис.2. Зависимость  $\lg k$  от величины  $1/D$ .

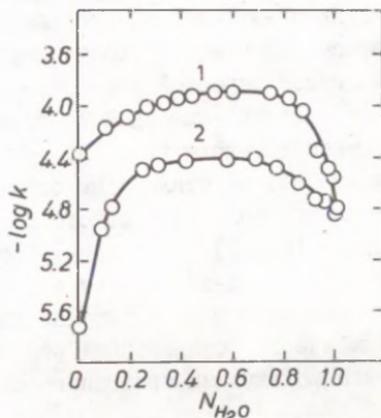
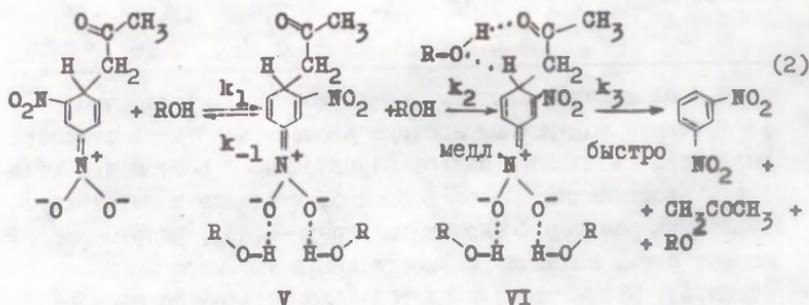


Рис.3. Зависимость логарифма константы скорости разложения б-комплекса Яновского (I) от молярной доли ТФ (1) и ацетона (2).

Ранее нами было показано<sup>1,7</sup>, что разложение б-комплекса Яновского в смешанном растворителе (полярный апротонный - протонный) представляет собой бимолекулярный процесс и протонный компонент, являясь специфически сольватирующей средой, участвует в реакции как атакующий агент (схема 2). Согласно этой схеме вначале происходит

быстрая сольватация молекул комплекса водой за счет образования водородных связей по одной, а затем и по обоим нитрогруппам. При атаке продукта сольватации (V) протонным компонентом растворителя образуется переходный комплекс (VI), в котором за счет водородных связей с водой связь C—C тетраэдрического атома углерода ослаблена, что облегчает ее разрыв с образованием м-динитробензола.



В соответствии с приведенной схемой увеличение содержания воды в растворе приводит к росту константы скорости разложения комплекса Яновского. Нелинейный характер зависимости  $\lg k$  от молярной доли воды, вероятно, обусловлен смещением сольватационного равновесия вправо и стабилизацией  $\sigma$ -комплекса за счет водородных связей (V). Очевидно, при низких концентрациях протонного компонента в бинарной системе на скорость реакции оказывает влияние и смещение ион-парного равновесия (I) от ионных пар к сольватированным ионам. Последние оказываются менее реакционноспособными, чем соответствующие ионные пары. Об этом свидетельствует тот факт, что в тетрагидрофуране, где имеется значительная доля ионных пар, скорость разложения  $\sigma$ -комплекса Яновского существенно выше, чем в ацетоне (табл. 2), где диссоциация комплекса практически полная.

Таблица 2.

Константы скорости разложения и диссоциации (Кд) и степень диссоциации  $\beta$ -комплекса Яновского в системе ТГФ-ацетон.

Параметр	% ТГФ в ацетоне				
	100	75	50	25	0
$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	4,15	3,56	2,21	0,99	0,26
$K_d \cdot 10^4, \text{моль}$	2,65	-	3,68	12,6	28,5
$\alpha$	0,32	-	0,45	0,66	0,77

Исследование системы ТГФ-ацетон показывает, что с увеличением содержания ацетона в смеси константа скорости разложения комплекса падает параллельно с ростом его константы диссоциации. Соответственно, введение в тетрагидрофурановый раствор  $\beta$ -комплекса краун-эфира, разрушающего ионные пары, приводит к замедлению изучаемого процесса (табл.1). Кроме того, в ацетоне скорость разложения не зависит от природы катиона  $\beta$ -комплекса, в то время как в ТГФ она заметно возрастает при переходе от соли натрия к соли рубидия (табл.3). Как было показано ранее кондуктометрическим методом <sup>1</sup>, в тетрагидрофурановом растворе  $\beta$ -комплекса с ростом радиуса катиона увеличивается доля контактных ионных пар. Симбатное изменение константы скорости разложения в ряду:  $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb}$  находится в соответствии с предположением о том, что ионные пары в реакции разложения  $\beta$ -комплекса более активны, чем его специфически сольватированные анионы.

Таблица 3.

Константы скорости разложения  $\beta$ -комплексов Яновского ( $k \cdot 10^5 \text{с}^{-1}$ ) в тетрагидрофуране и ацетоне.

Катион компл.	Na	K	Rb
ТГФ	3,19	4,15	5,41
ацетон	0,381	0,379	0,373

Следует отметить также, что в смесях ацетона со спиртами при малом содержании протонного компонента наблюдается линейная зависимость константы скорости первого порядка от молярной концентрации спирта или воды <sup>7</sup>.

Значительную роль в водных растворах могут играть и изменения во внутренней структуре растворителя. Согласно рассматриваемому механизму (2) разложение б-комплекса происходит под действием "свободных" молекул воды. Поэтому большая склонность ее к автоассоциации, а также возможность ассоциации с апротонным компонентом при  $N_{H_2O} \geq 0,3$  (например, с ацетоном <sup>8,9</sup>, ДМСО <sup>10</sup>), снижает эффективную концентрацию атакующего агента в системе и приводит к замедлению реакции. Образование структуры трехмерного каркаса при  $N_{H_2O} \geq 0,8$  <sup>11,12</sup> является причиной последующего снижения активности воды в реакции разложения б-комплекса.

Рассмотренный характер влияния смешанного растворителя на кинетические и спектральные характеристики б-комплекса Яновского является общим и для изученных ранее <sup>2</sup> смесей воды с ацетоном, ацетонитрилом, диоксаном. На кривых зависимости  $\lg k - N$  обнаружены перегибы в той же области концентраций ( $N_{H_2O} \approx 0,3$  и  $0,8$ ).

Таким образом, механизм реакции разложения б-комплекса Яновского в смешанном растворителе (протонный - апротонный) остается неизменным для всех изученных систем. Наблюдающиеся кинетические закономерности объясняются эффектами ионной ассоциации, специфической сольватации и процессами структурообразования в бинарном растворителе.

#### Экспериментальная часть.

Синтез б-комплексов Яновского с катионами различных щелочных металлов проводили по ранее описанной методике <sup>13</sup>.

Растворители очищались и абсолютировались по известным методикам <sup>14</sup>. Используемые бинарные смеси готовились смешением соответствующих аликвотных объемов воды и ТТФ. Изучение кинетики реакции разложения проводилось при температуре  $25,0 \pm 0,1^\circ C$ .

Кинетические данные обрабатывались по уравнению

первого порядка:  $\lg k = 2,303(\lg A_1 - \lg A_2)$ .

Электронные спектры поглощения  $\delta$ -комплекса в смешанных растворителях записаны на спектрофотометре *Spectord - UV-Vis*. . Изменение оптической плотности во времени измеряли на спектрофотометре *СФ-14*.

#### Л и т е р а т у р а .

1. С.С.Гитис, А.И.Гляз, А.Я.Каминский, Т.В.Голополосова, Л.Н.Савинова, *ЖОрХ*, 22, 1520 (1985).
2. Л.Н.Савинова, С.С.Гитис, А.Я.Каминский, *Ж. структ. хим.*, 18, 778 (1977).
3. А.Гордон, Р.Форд, *Спутник химика*, Мир, М., 1976, с.14.
4. И.А.Кшпель, В.А.Пальм, *Реакц. спос. орг. соед.*, в.4, 862 (1967).
5. Я.Ю.Ахадов. Диэлектрические свойства бинарных растворов, Наука, М., 1977, с.285.
6. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, *Химия*, Л., 1967, с.68.
7. С.С.Гитис, А.Я.Каминский, Л.Н.Савинова, *Реакц., спос. орг. соед.*, 8, в.2, 399 (1971).
8. Ю.А.Физалков, Двойные жидкие системы, *Техника*, Киев, 1969.
9. А.П.Гриник, Некоторые вопросы применения УФ и ИК спектроскопии в физико-химическом анализе двойных жидких систем, *Канд. дисс.*, Киев, 1971.
10. R.K. Woford, *J. Phys. Chem.*, 68, 3392 (1964).
11. М.И.Шахпаронов, Я.Ю.Ахадов, *Ж. структ. хим.*, 6, 21 (1965).
12. А.И.Сидорова, Н.М.Кочнев, *Ж. структ. хим.*, 9, 607 (1968).
14. А.Я.Каминский, С.С.Гитис, Т.В.Голополосова, А.И.Гляз, Л.Н.Савинова, *ЖОрХ*, 21, 226 (1985).
14. А.Вайсбергер, *Органические растворители*, ИЛ, М., 1958.

УДК 541.127.3; 547.541

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ЗАМЕЩЕННЫХ  
ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ *p*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

XV. Гидролиз *m*- и *p*-замещенных тосилатов в концентри-  
рованных водных растворах  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$

В.М. Нуммерт, К.О. Ояссаду, М.В. Пийрсаду  
Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г. Тарту, ЭССР

Поступило 9 апреля 1986 г.

Исследована кинетика щелочного гидролиза *m*-  
и *p*-замещенных фенилтозилатов  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$   
(X = 4-NO<sub>2</sub>, 3-NO<sub>2</sub>, 3-Cl, H) в 2,25 М растворе  
бромистого тетрабутиламмония при 40, 50, 76 и  
85°C и в 1 М растворе  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  при 75°C.

Исследовалась также зависимость от концен-  
трации щелочи тетрабутиламмония (X = 4-Cl, 3-NH<sub>2</sub>,  
H).

При переходе от воды к концентрированным ра-  
створам бромистого тетрабутиламмония и гидроокиси  
тетрабутиламмония чувствительность к влиянию за-  
местителей  $\rho^0$  растет. Так, в 2,25 М растворе  
 $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  величина  $\Delta\rho_{\text{S}}^0 = \rho_{\text{S}}^0 - \rho_{\text{H}_2\text{O}}^0$  составляет  
около 0,9 единиц при 75°C.

На основании данных о кислотной диссоциации замещенных  
бензойных кислот и фенолов<sup>1-3</sup>, а также о щелочном гидроли-  
зе фенилбензоатов<sup>4</sup> установлено, что при переходе от воды к  
концентрированным растворам бромистого тетрабутиламмония,  
чувствительность ( $\rho^0$ ) к влиянию заместителей значимо возра-  
стает. В то же время добавки таких солей как NaCl и NaClO<sub>4</sub>

уменьшают величину  $\rho^0$ , по сравнению с водой<sup>5, 6</sup>.

Целью настоящей работы было определение величины  $\rho^0$  в 2,25 М растворе  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ , в зависимости от температуры, в случае щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов.

### Экспериментальная часть

Кинетика щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$  ( $\text{X} = 4\text{-NO}_2, 3\text{-NO}_2, 3\text{-Cl}, \text{H}$ ) изучалась в 2,25 М растворе бромистого тетрабутиламмония при 40, 50, 60, 75 и 85<sup>0</sup> С, а в растворе 1 М  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ , при 75<sup>0</sup>С.

Зависимость константы скорости от концентрации гидроксида тетрабутиламмония исследовалась при 75<sup>0</sup>С ( $\text{X} = 4\text{-Cl}, 3\text{-NH}_2, \text{H}$ ).

Получение и характеристика исследованных фенилтозилатов<sup>7</sup>, а также очистка щелочи и бромистого тетрабутиламмония приведены ранее<sup>4</sup>.

Кинетические измерения проводились в псевдомономолекулярных условиях. За процессом следили спектрофотометрически, используя прибор СФ-4 и СФ-4А, снабженный ФЭУ и самописцем типа ИР<sup>4</sup>.

Кинетика гидролиза фенилтозилатов  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$  измерялась при следующих длинах волны:

X	λ(нм)
4-NO <sub>2</sub>	410
3-NO <sub>2</sub>	430
3-Cl	306
4-Cl	300
3-NH <sub>2</sub>	295
H(незамещенный)	296

Константы скорости второго порядка  $k_2$  вычислялись путем деления псевдомономолекулярных констант скорости  $k_1$  на концентрацию щелочи. Измерения при каждой концентрации повторялись и вычислялись арифметические средние полученных констант скорости второго порядка  $k_2$ .

Таблица I

Константы скорости  $k$  ( $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) для щелочного гидролиза замещенных фенолтозилатов  $CH_3C_6H_4SO_2OC_6H_4-X$  в присутствии добавок  $n-Bu_4NBr$  ( $C_{OH^-} = 0,0658$ )

X	Температура $^{\circ}C$	$C_{\text{соли}}$ (M)	$k$ ( $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ )	$n^{\#}$	Примечания
I	2	3	4	5	6
4-NO <sub>2</sub>	40,0	2,25	(3,11+0,34) · 10 <sup>-2</sup>	10	$C_{OH^-} = 0,0329$
	50,0	2,25	(9,32+0,30) · 10 <sup>-2</sup>	5	
	75,0	2,25	(4,16+0,07) · 10 <sup>-1</sup>	5	
			(3,82+0,40) · 10 <sup>-1</sup>	5	
			(1,86+0,09) · 10 <sup>-1</sup>	4	
85,0	2,25	1,13+0,06	4		
3-NO <sub>2</sub>	40,0	2,25	(1,80+0,11) · 10 <sup>-2</sup>	6	$C_{OH^-} = 0,0329$
	50,0	2,25	(6,25+0,27) · 10 <sup>-2</sup>	5	
	75,0	2,25	(1,99+0,19) · 10 <sup>-1</sup>	4	
			(2,58+0,34) · 10 <sup>-1</sup>	4	
			(8,16+0,25) · 10 <sup>-2</sup>	5	
85,0	2,25	(7,61+0,22) · 10 <sup>-1</sup>	5		
3-Cl	40,0	2,25	(1,99+0,10) · 10 <sup>-3</sup>	4	$C_{OH^-} = 0,0329$
	50,0	2,25	(7,22+0,50) · 10 <sup>-3</sup>	4	
	75,0	2,25	(3,47+0,16) · 10 <sup>-2</sup>	3	
			(3,48+0,70) · 10 <sup>-2</sup>	3	
			(1,39+0,31) · 10 <sup>-2</sup>	4	
85,0	2,25	(1,09+0,08) · 10 <sup>-1</sup>	4		
H	50,0	2,25	(3,55+0,26) · 10 <sup>-4</sup>	3	$C_{OH^-} = 0,0329$
	60,0	2,25	(7,37+0,23) · 10 <sup>-4</sup>	4	
	75,0	2,25	(3,30+0,31) · 10 <sup>-3</sup>	4	
			(2,34+0,54) · 10 <sup>-3</sup>	5	
			(1,10+0,24) · 10 <sup>-3</sup>	5	
85,0	2,25	(1,04+0,05) · 10 <sup>-2</sup>	4		

<sup>#</sup> Число параллельных опытов при данной концентрации соли.

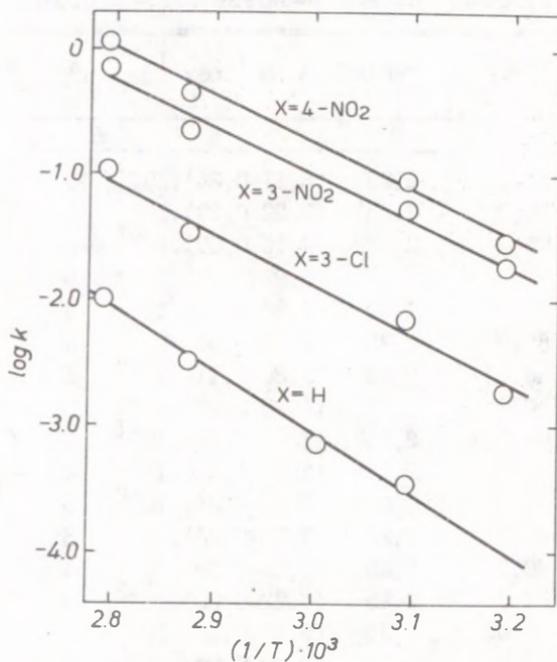


Рис. 1. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  для щелочного гидролиза фенилтозилатов  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$  в 2,25 М растворе  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ .

Таблица 2

Константы скорости  $k$  ( $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$  при разных концентрациях  $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$  при  $75^\circ\text{C}$

X	$\text{C}_{\text{OH}^-}$	$10^3 \cdot k$ ( $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ )	Примечания
4-Cl	0,0111	$19,5 \pm 0,1$	
	0,0557	$19,2 \pm 0,2$	
	0,378	$11,5 \pm 1,2$	
H	0,0121	$5,71 \pm 0,11$	$\text{C}_{\text{NaOH}} = 0,015 - 0,075^6$
		$6,82 \pm 0,24$	
	0,0658	$5,08 \pm 0,13$	
	0,378	$3,39 \pm 0,02$	
3-NH <sub>2</sub>	0,581	$2,15 \pm 0,31$	$\text{C}_{\text{NaOH}} = 0,04 - 0,10^6$
	0,0658	$3,16 \pm 0,23$	
		$4,83 \pm 0,22$	
	0,378	$1,08 \pm 0,05$	
	0,658	$0,386 \pm 0,005$	

Константы скорости  $k$  ( $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$  в присутствии добавок  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  при разных температурах приведены в табл. 1.

Аналогичные константы скорости при разных концентрациях  $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$  при  $75^\circ\text{C}$  приведены в табл. 2.

Активационные параметры  $E$  и  $\lg A$ , вычисленные исходя из зависимости  $\lg k$  от  $1/T$  (рис. 1), приведены в табл. 3.

#### Обсуждение результатов

На рис. 2 представлена зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов в присутствии добавок бромистого тетрабутиламмония и гидроокиси тетрабутиламмония при  $75^\circ\text{C}$ .

Зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  проходит через минимум, который наблюдается около 1 м концентрации электролита. При переходе от воды к 1 м раствору тетрабутиламмоний бромида, в

Таблица 3

Величины  $\lg A$  и  $B$  для щелочного гидролиза замещенных  
 фенилтозилатов  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$  для 2,25 М водного  
 $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  и воды ( $\text{C}_{\text{OH}^-} = 0,0659$ )

X	в 2,25 М $\text{Bu}_4\text{NBr}$				в воде	
	$\lg A$	$B$ (ккал/моль)	$s^0$	$r$	$\lg A$	$B$ (ккал/моль)
H	$11,55_{\pm}$	$22,15_{\pm}$	0,152	0,988	$8,47_{\pm}$	$16,85_{\pm}$
	$+1,10$	$+1,70$			$+0,21$	$+0,31$
	$10,29_{\pm}$	$21,76_{\pm}$	0,199	0,981		
	$+1,41^{\text{**}}$	$+2,18^{\text{**}}$				
3-Cl	$10,28_{\pm}$	$18,40_{\pm}$	0,179	0,983	$8,64_{\pm}$	$16,13_{\pm}$
	$+1,09$	$+1,66$			$+0,25$	$+0,38$
3-NO <sub>2</sub>	$9,90_{\pm}$	$16,60_{\pm}$	0,296	0,955	$8,15_{\pm}$	$14,35_{\pm}$
	$+1,64$	$+2,50$			$+0,20$	$+0,29$
	$10,11_{\pm}$	$16,81_{\pm}$	0,243	0,970		
	$+1,37^{\text{**}}$	$+2,07^{\text{**}}$				
4-NO <sub>2</sub>	$10,22_{\pm}$	$16,75_{\pm}$	0,157	0,988	$8,47_{\pm}$	$14,61_{\pm}$
	$+0,87$	$+1,38$			$+0,15$	$+0,23$

<sup>\*\*</sup> При вычислении величин  $\lg A$  и  $B$  были учтены также  
 данные для  $\text{C}_{\text{OH}^-} = 0,0329$ .

случае всех фенилтозилатов обнаружены отрицательные солевые эффекты, величина которых увеличивается с уменьшением величины  $\rho_s^0$  для соответствующего фенила.

При исследованных концентрациях гидроксида тетрабутиламмония зависимость величины  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  совпадает с таковой в присутствии добавок бромистого тетрабутиламмония.

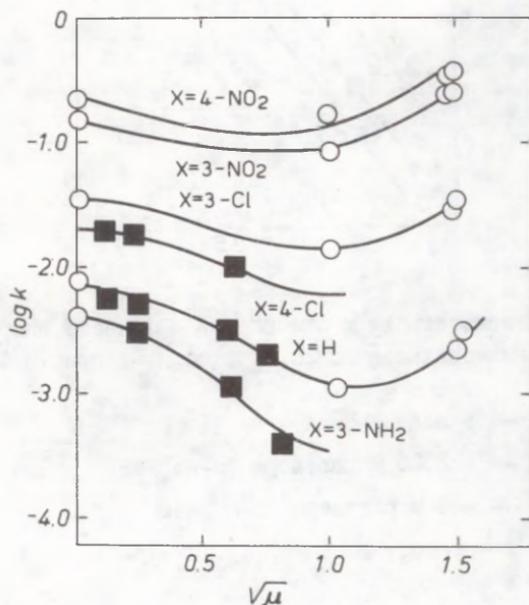


Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  для щелочного гидролиза фенилтозилатов  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$  при  $75^\circ\text{C}$ .

○ — в присутствии добавок  $\text{Bu}_4\text{NBr}$

■ — в присутствии добавок  $\text{Bu}_4\text{NOH}$

Величины  $\rho_s^0$  и  $(\lg k_s^0)$  выч, найденные согласно уравнению

$$\lg k_s^x = \lg k_s^0 + \rho_s^0 \sigma_x^0, \quad (\text{I})$$

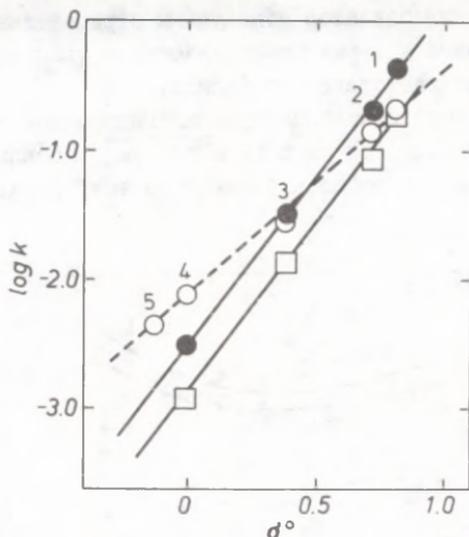


Рис. 3. Зависимость  $\lg k$  от  $d^\circ$  для щелочного гидролиза фенилтозилатов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$  при  $75^\circ\text{C}$ .

○ — в воде

● — в 2,25 М растворе  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$

□ — в 1 М растворе  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$

1.  $\text{X} = 4\text{-NO}_2$ ; 2.  $3\text{-NO}_2$ ; 3.  $\text{X} = 3\text{-Cl}$ ; 4.  $\text{X} = \text{H}$ ;

5.  $\text{X} = 3\text{-NH}_2$

для различных концентраций соли и температур приведены в табл. 4. Там же приведены значения  $a_{jS}$ ,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$  и  $b_{jS}$ , вычисленные согласно уравнению (2)

$$\lg k_{jS}^X = (a_{jS} + 1) \lg k_{j(\text{H}_2\text{O})}^X + b_{jS} \quad (2)$$

где

$$a_{jS} = \frac{\rho_{jS}^\circ - \rho_{j(\text{H}_2\text{O})}^\circ}{\rho_{j(\text{H}_2\text{O})}^\circ}$$

индекс  $j$  обозначает реакционную серию, а  $S$  — среду.

Таблица 4

Величины  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ ,  $\rho_{\text{S}}^{\circ}$ ,  $(\lg K_{\text{S}}^{\circ})_{\text{выч}}$ ,  $s^{\circ}$ ,  $\Delta\rho^{\circ}$ ,  $a_{\text{JS}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$  и  $b_{\text{JS}}$

Температура °C	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$	$\rho_{\text{S}}^{\circ}$	$(\lg K_{\text{S}}^{\circ})_{\text{выч}}$	$s^{\circ}$	$\Delta\rho^{\circ}$	$a_{\text{JS}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$	$b_{\text{JS}}$	Примечания
<u>Щелочной гидролиз фенолтозилатов<sup>3,4</sup></u>								
50	1,85 ± 0,04	3,01 ± 0,18	-3,382 ± 0,104	0,120	1,16	1,05	1,267 ± 0,295	
75	1,74 ± 0,05	2,54 ± 0,09	-2,457 ± 0,051	0,070	0,80	0,74	0,560 ± 0,137	
		2,66 ± 0,09	-2,514 ± 0,052	0,069	0,92			I)
		2,75 ± 0,11	-2,580 ± 0,052	0,069	1,01			C <sub>OH</sub> <sup>-</sup> = 0,0329
		2,66 ± 0,12	-2,920 ± 0,071	0,075	0,92			
85	1,61 ± 0,07	2,54 ± 0,09	-1,950 ± 0,053	0,072	0,93	0,88	0,842 ± 0,060	
<u>Щелочной гидролиз фенолбензоатов<sup>4</sup></u>								
50	1,12 ± 0,06	2,02 ± 0,051			0,90			
<u>Кислотная диссоциация бензойных кислот<sup>3, 5</sup></u>								
25	0,944 ± 0,017	2,09 ± 0,08			1,15			
<u>Кислотная диссоциация фенолов<sup>3, 5</sup></u>								
25	2,36 ± 0,06	3,27 ± 0,091			0,91			2)

- $\sigma_s^{\circ}$  — стандартная ошибка при вычислении величины  $\rho_s^{\circ}$  согласно уравнению (I).  
 $a_{j_s}$  и  $b_{j_s}$  — вычислены согласно уравнению (2)  
 Концентрация n-Bu<sub>4</sub>NBr 2,25 М (6,6 моляльный)  
 n-Bu<sub>4</sub>NOH 0,0659 М

Примечания:

- 1) При вычислении  $\rho_s^{\circ}$  использовались также значения  $k$ , полученные при  $C_{OH^-} = 0,0329$ .
- 2) 7,75 моляльный раствор n-Bu<sub>4</sub>NBr.

Добавки  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  к водному раствору увеличивают величину  $\rho^\circ$  щелочного гидролиза фенилтозилатов, по сравнению со значением этой величины для воды (см. рис. 3 и табл. 4). Для 2,25 молярного раствора  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  (соответствует 6,6-моляльному раствору) величина  $\Delta\rho_s^\circ = \rho_s^\circ - \rho_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \approx 0,9$ .

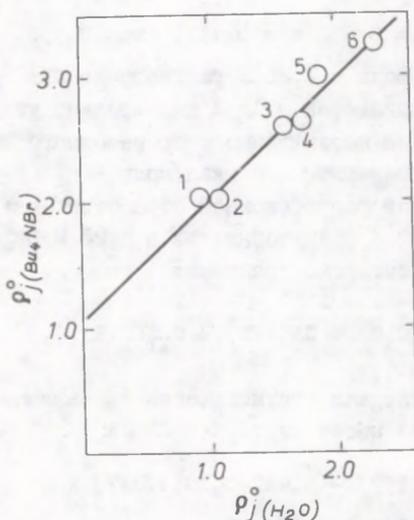


Рис. 4. Зависимость  $\rho_j^\circ(\text{Bu}_4\text{NBr})$  от  $\rho_j^\circ(\text{H}_2\text{O})$

1. Кислотная диссоциация  $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  при  $25^\circ\text{C}$ .
2. Щелочной гидролиз  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{-X}$  при  $50^\circ\text{C}$ .
3. Щелочной гидролиз  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X}$  при  $85^\circ\text{C}$ .
4. То же при  $75^\circ\text{C}$ .
5. То же при  $50^\circ\text{C}$ .
6. Кислотная диссоциация  $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{OH}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

Из данных в табл. 4 следует, что сама величина  $\rho_s^\circ$ , как и  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ , заметно зависит от температуры, изменяясь на 0,47 единиц  $\rho^\circ$  в интервале температур от  $50^\circ$  до  $85^\circ\text{C}$ . При этом значение  $\Delta\rho_s^\circ$  в этом же интервале температур уменьшается лишь на 0,23 единицы.

Аналогичное увеличение величины  $\rho^{\circ}$  (см. табл. 4) при переходе от воды к 7,75 моляльному раствору наблюдается для щелочного гидролиза фенолбензоатов<sup>4</sup>, кислотной диссоциации ароматических карбоновых кислот и фенолов<sup>3,5</sup> (см. рис. 4 и табл. 4):

$$\rho_{\text{J}}^{\circ}(\text{Bu}_4\text{NBr}) = (1,11 \pm 0,19) + (0,93 \pm 0,11) \rho_{\text{J}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) \quad (3)$$

$$n/n_0 = 6/6, \quad v = 0,132, \quad r = 0,956$$

При переходе от воды к 2,25 М раствору  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  как величины энергии активации, так и  $\lg A$  значительно увеличиваются (см. табл. 3). Для незамещенного производного энергия активации  $E$  растет примерно на 5 ккал/моль.

При мультилинейной регрессионной обработке<sup>8</sup> величин  $\lg k$  щелочного гидролиза фенолтозилатов в 2,25 М  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  при разных температурах, согласно уравнению

$$\lg k_{\text{T}}^{\text{X}} = \lg k_0^{\circ} + C_{\text{X}} \delta_{\text{X}}^{\circ} + C_{\text{T}}(1/\text{T}) + C_{\text{XT}} \delta_{\text{X}}^{\circ}(1/\text{T}), \quad (4)$$

член  $C_{\text{X}} \delta_{\text{X}}^{\circ}$  исключается, как статистически незначимый. Результирующее уравнение имеет вид:

$$\lg k_{\text{T}}^{\text{X}} = (10,27 \pm 0,57) - (4,47 \pm 0,195)(1/\text{T}) +$$

$$+ (0,933 \pm 0,031) \delta_{\text{X}}^{\circ}(1/\text{T}) \quad (5)$$

$$n/n_0 = 16/16, \quad v^{\circ} = 0,119, \quad r = 0,993$$

Для воды соблюдается аналогичная зависимость:

$$\lg k_{\text{T}}^{\text{X}} = (8,37 \pm 0,12) - (3,645 \pm 0,038)(1/\text{T}) +$$

$$+ (0,594 \pm 0,062) \delta_{\text{X}}^{\circ}(1/\text{T}) \dots \quad (6)$$

Из зависимостей

$$E^{\text{X}} = 2,3R(C_{\text{T}} + C_{\text{XT}} \delta_{\text{X}}^{\circ}) \quad (7)$$

$$\lg A^{\text{X}} = \lg k_0^{\circ} + C_{\text{X}} \delta_{\text{X}}^{\circ} \quad (8)$$

следует, что в 2,25 М растворе  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  энергия активации несколько больше зависит от заместителя, чем в случае воды.

При этом зависимость свободной энергии активации от заместителя определяется всецело изменениями энергии активации, т.е. как и в воде, изучаемая реакционная серия относится к числу изоэнтропийных.

#### Литература

1. J. Steigman, D. Sussman, J. Am. Chem. Soc., 89, 6406 (1967).
2. J. Steigman, D. Sussman, J. Am. Chem. Soc., 89, 6400 (1967).
3. В.М. Нуммерт. Реакц. способн. орг. соедин., 15, 423 (1978).
4. В.М. Нуммерт, Р.Р. Пярисмаа, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин., 21, 91 (1984).
5. В.М. Нуммерт, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 17, 293 (1980).
6. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу. Реакц. способн. орг. соедин., 19, 62 (1982).
7. В.М. Маремяэ, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 1 (вып. 2), 98 (1964).
8. В.М. Нуммерт, М.Х. Ээк, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 22, 265 (1985).

УДК 541.462.3 + 541.127.3 + 543.253

ПОПЫТКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО УЧЕТА СОВМЕСТНОГО ВЛИЯНИЯ  
ТЕМПЕРАТУРЫ И СОЛЬВАТАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В  
ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ

В.А. Пальм, Н.Ф. Мусаева

Тартуский государственный университет, кафедра  
органической химии, 202400 г. Тарту, ЭССР,

Институт хлороорганического синтеза

АН Азерб. ССР, г. Сумгаит

Поступило 9 апреля 1986 г.

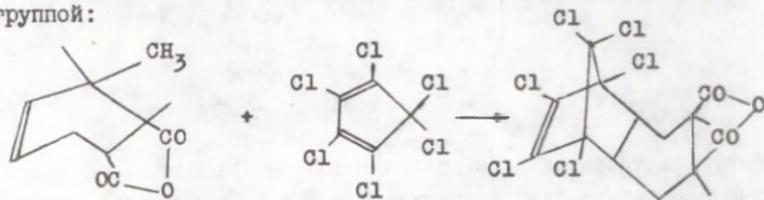
Осуществлена обработка кинетических данных для реакции диенового синтеза гексахлорциклопентадиена с ангидридом цис, цис-3-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты в семи растворителях при разных температурах. Установлена незначимость вклада специфической сольватации. Данные для пяти растворителей описываются уравнением, учитывающим вклады полярности и поляризуемости как в энтропийную, так и в энтальпийную части эффекта среды. Рассматриваемая реакция является изокинетической с близкими значениями изокинетических температур для эффектов полярности и поляризуемости среды.

Данные для ДМСО несовместимы с уравнением для пяти растворителей, а для бензальдегида наблюдаются большие отклонения при четырех температурах из пяти, для которых известны значения константы скорости.

В работах, посвященных изучению скорости реакции диено-

вого синтеза<sup>1-12</sup>, установлено, что эффекты среды в данном случае относительно невелики<sup>7-12</sup>. Это согласуется с принятым молекулярным механизмом реакции<sup>13, 14</sup>, согласно которому активированное состояние обладает характером КПЗ между аддендами, характеризующимися незначительным разделением зарядов в переходном состоянии<sup>15</sup>.

Что касается соответствующих данных для реакции диенового синтеза с участием гексахлорциклопентадиена (ГХЦПД), то их число относительно невелико<sup>5, 11, 16, 17</sup>. Тем не менее, измерены значения констант скорости для реакции между ГХЦПД и ангидридом цис, цис-3-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (цис, цис-3-Ме-4-ЦПК) при разных температурах в семи растворителях<sup>16, 17</sup>. В случае указанного ангидрида реакция считается<sup>18</sup> стереоспецифической, с образованием только эндо-экзо-аддукта, обусловленной реализацией для исходного ангидрида конформации с бушпритовой метильной группой:



Данные для указанной реакции воспроизведены в табл. 1. Они характеризуются относительно небольшим диапазоном наблюдаемых эффектов среды и температуры. Результаты обработки имеющихся данных по методу НК в координатах уравнения Аррениуса приведены в табл. 2. Для 5 растворителей (2, 3, 5-7 из табл. 1) зависимости  $\lg k$  от обратной температуры, бесспорно, линейны. Однако для бензальдегида (4) наблюдается отчетливый излом при 130°C. Имеющиеся три точки для ДМСО (1) также образуют ломаную линию.

Совместное влияние эффектов среды и температуры может быть охарактеризовано, в наиболее грубом приближении, в рамках изокINETической зависимости, прилагаемой к суммарному

Таблица I

Значения логарифмов констант скорости для реакций диенового синтеза с участием ГХЦД и цис-, цис-Ме-4-ЦДК в разных растворителях и при разных температурах.

Погрешности констант составляют около 5%

Температура °С или константа	- lg k для растворителей						
	ДМСО	ДФА	Циклогексанон	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> СНО	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> СI	Диоксан	Толуол
70	5,03	-	-	-	-	-	-
80	4,85	-	-	-	-	-	-
90	4,61	-	-	-	-	5,17	-
100	-	4,86	4,66	-	-	5,02	5,12
110	-	4,60	4,40	4,90	4,89	4,84	4,93
120	-	4,37	4,13	4,80	4,74	4,65	4,76
130	-	-	-	4,68	4,54	-	-
140	-	-	-	4,49	4,42	-	-
150	-	-	-	4,31	-	-	-

эффекту растворителя. Имеющаяся совокупность данных позволяет использовать лишь координат E и lg A. Зависимость эта линейна и описывается уравнением (без учета точки для ДМСО (I))

$$E = (8,80 \pm 0,08) + (1,624 \pm 0,024) \cdot \lg A, \text{ ккал/моль} \quad (I)$$

$$n = 6, \quad v = 0,11, \quad r = 0,9995$$

Точка для ДМСО отклоняется от этой зависимости на -1,0 ккал/моль.

Наклон  $(1,624 \pm 0,024)$  прямой соответствует изокинетической температуре  $\beta = 355 \pm 5^\circ\text{K}$  ( $82^\circ\text{C}$ ). Эта величина находится в экспериментально доступной области температур. В то же время она не совсем совпадает со средним значением температур (около  $113^\circ\text{C}$ ) кинетических измерений, как это характерно для ложных изокинетических зависимостей (см. <sup>19</sup>).

Таблица 2

Значения активационных параметров. Вычисленные данные основаны на параметрах уравнения (3), полученных без учета данных для ДМСО и  $C_6H_5CHO$

№ п/п	Растворитель	lg A		E		Учтены данные при температурах ( $^{\circ}C$ )
		Уравн. Аррениуса	Уравн. (3)	Уравн. Аррениуса	Уравн. (3)	
1.	ДМСО	$2,74 \pm 0,22$ $1,30$	$4,68 \pm 0,58$	$12,2 \pm 0,4$ $9,9$	$16,5 \pm 1,2$	70, 80 и 90 70 и 80
2.	ДМФА	$4,75 \pm 0,09$	$4,76 \pm 0,6$	$16,4 \pm 0,2$	$16,4 \pm 1,2$	100, 110 и 120
3.	Циклогексанон	$5,86 \pm 0,17$	$4,43 \pm 0,5$	$18,4 \pm 0,3$	$15,9 \pm 1,1$	100, 110 и 120
4.	$C_6H_5CHO$	$1,27 \pm 0,59$	$4,16 \pm 0,5$	$10,9 \pm 1,1$	$15,9 \pm 1,1$	110, 120, 130, 140 и 150
		$-0,65 \pm 0,26$		$7,4 \pm 0,5$		110, 120 и 130
		$3,16 \pm 0,17$		$14,5 \pm 0,3$		130, 140 и 150
5.	$C_6H_5Cl$	$1,65 \pm 0,30$	$3,15 \pm 0,3$	$11,5 \pm 0,6$	$14,2 \pm 0,7$	
6.	Диоксан	$1,67 \pm 0,38$	$1,35 \pm 0,5$	$11,4 \pm 0,5$	$10,8 \pm 1,1$	
7.	Толуол	$2,09 \pm 0,40$	$1,41 \pm 0,5$	$12,31 \pm 0,06$	$11,2 \pm 1,1$	

Влияние отдельных компонентов эффекта среды (полярности (Y), поляризуемости (P), общей кислотности (E) и общей основности (B)) можно попытаться описать в рамках соответствующей общей зависимости<sup>19, 20</sup>. Ни при одной из представленных температур нет данных для всех изученных растворителей. Однако при 110 и 120°C таковые имеются для шести из них (за исключением ДМСО). Эффект среды может быть при этом представлен уравнением<sup>20</sup>:

$$\lg k = \lg k_0 + \gamma Y + pP + eE + bB \quad (2)$$

В качестве констант полярности и поляризуемости среды приняты следующие величины<sup>20</sup>:

$$Y = (\xi - 1) / (2\xi + 1)$$

$$P = (n^2 - 1) / (2n^2 + 1)$$

Значения E взяты из работы<sup>21</sup>.

В качестве констант основности могут быть использованы либо первоначальные значения ( $B_0$ ) из работы<sup>20</sup>, либо пересмотренные позже значения ( $B_{\text{согт}}$ )<sup>22</sup>.

Использованные значения констант растворителей приведены в табл. 3.

В результате обработки данных влияние параметров E и B растворителей оказалось статистически незначимым (на уровне риска 0.05). Что касается величин E, то их содержательная интерпретация для рассматриваемого комплекта растворителей вряд ли возможна (наибольшая акцепторность для диоксана). В то же время вывод о незначимости шкалы общей основности заслуживает некоторых комментариев.

При отбрасывании шкалы основности стандартное отклонение (s) при 110°C возрастает с 0.010 (для  $B_{\text{согт}}$ ) или 0.006 (для  $B_0$ ) до 0.015. Для 120°C аналогичные показатели равны 0.040 или 0.026 и 0.049, соответственно. Вывод о незначимости указанной шкалы вытекает на фоне наличия только двух статистических степеней свободы. Поэтому, ограничиваясь имеющимися данными, статистически необоснованно говорить о влиянии общей основности среды, не говоря уже о кажу-

Таблица 3

Использованные значения констант растворителей

№ пп	Растворитель	$\gamma$	$\rho$	$V_0$	$V_{\text{согт}}$	$\epsilon$
1.	ДМСО	0.4848	0.2207	193	362	3.2
2.	ДМФА	0.4798	0.2044	159	291	2.6
3.	Циклогексанон	0.4601	0.2121	118	242	0.5
4.	$C_6H_5CHO$	0.4590	0.2402	105	180	-
5.	$C_6H_5Cl$	0.3775	0.2337	50	38	0
6.	Диоксан	0.2230	0.2094	129	237	4.2
7.	Толуол	0.2395	0.2263	54	58	0.0

щейся предпочтительности величин  $V_0$ , по сравнению с  $V_{\text{согт}}$ . Однако нет полной гарантии, что положение не изменится, если будет получено достаточное число дополнительных данных.

Значения параметров  $\lg k_0$ ,  $\gamma$  и  $\rho$ , а также соответствующих статистик приведены в табл.4. Вычисленные из этих данных

Таблица 4

Результаты обработки данных при 110 и 120°C согласно уравнению (2)

Параметр*	М а с ш т а б			
	Нормированный		Натуральный	
	110°C	120°C	110°C	120°C
$\lg k_0$	-	-	-3.414 $\pm$ 0.11	-2.48 $\pm$ 0.34
$\gamma$	0.62 $\pm$ 0.05	0.50 $\pm$ 0.12	0.75 $\pm$ 0.06	0.82 $\pm$ 0.19
$\rho$	-0.78 $\pm$ 0.05	-0.85 $\pm$ 0.12	-7.55 $\pm$ 0.48	-11.1 $\pm$ 1.5
Станд. отклонение	0.12	0.28	0,015	0,05

\* Значения  $\epsilon$  и  $\nu$  статистически незначимы.

значения  $\lg k$  для ДМСО сильно отличаются от величин, экстраполированных к 110 и 120°C по уравнению Аррениуса.

Совместная обработка всех имеющихся данных возможна в рамках уравнения с наличием соответствующих произведений параметров растворителей с обратной температурой (перекрестных членов). Данные обрабатывались с учетом перекрестных членов, образованных из централизованных шкал аргументов<sup>23</sup>:

$$\lg k = \lg k_0 + C_1Y + C_2F + C_3B + C_4Q + C_5(Y-\bar{Y})(Q-\bar{Q}) + C_6(F-\bar{F})(Q-\bar{Q}) + C_7(B-\bar{B})(Q-\bar{Q}), \quad (3)$$

где  $Q = 1000./T$ , а  $\bar{Y}$ ,  $\bar{F}$ ,  $\bar{B}$  и  $\bar{Q}$  — соответствующие средние значения для использованного набора данных

В ходе обработки, в рамках уравнения (3), всех приведенных в табл. I данных, в качестве значимо отклоняющихся, на уровне риска 0.03, исключались точки для ДМСО при 80 и 90°C и для бензальдегида при 140 и 150°C. Параметр  $C_3$  оказался статистически незначимым и стандартное отклонение равняется 0.025 или 0.036, при использовании величин  $B_0$  или  $B_{\text{согт}}$ , соответственно\*. Из этих результатов вытекает, что изокINETическая температура для шкалы основности неотличима от средней температуры эксперимента. Кроме того, для ДМСО и бензальдегида прогнозируются неправдоподобно низкие значения (ниже 5 ккал/моль) энергии активации и отрицательные значения  $\lg A$ . Все это дает основание думать, что формальная значимость шкалы  $B$  обусловлена лишь тем, что таким образом лучше описываются учтенные точки для ДМСО и бензальдегида. В противном случае последние несовместимы с данными для других растворителей.

Действительно, если исключить из числа учитываемых данных значения  $\lg k$  для указанных двух растворителей, то в уравн. (3) незначимыми оказываются как коэффициент  $C_3$ , так и  $C_7$ , вследствие чего основность среды выпадает из числа

\* В случае использования величин  $B_{\text{согт}}$  незначима также величина  $C_5$ , точка для ДМСО при 80°C не исключается, а исключается точка для циклогексанона при 130°C.

Таблица 5

Результаты обработки данных без учета точек для ДМСО и бензальдегида согласно уравнению (3).

Коэффициенты перед всеми членами, содержащими величины  $E$  и  $B$ , статистически незначимы, число учтенных точек — 17.

Параметр	М а с ш т а б	
	нормированный	натуральный
$\lg k_0$	-	$4.56 \pm 0.34$
$C_1$	$0.34 \pm 0.03$	$0.88 \pm 0.08$
$C_2$	$-0.35 \pm 0.03$	$-8.6 \pm 0.8$
$C_4$	$-0.90 \pm 0.03$	$-2.98 \pm 0.11$
$C_5$	$-0.14 \pm 0.03$	$-4.9 \pm 1.0$
$C_6$	$0.11 \pm 0.03$	$31.8 \pm 8.5$
$\bar{Y}$	-	$0.3494$
$F$	-	$0.2177$
$\bar{Q}$	-	$2.585$
Станд. откл.	$0.11$	$0.031$
$SPUR^*$	$0.39$	

\* След обращенной корреляционной матрицы, поделенный на число учтенных строк. Показатель эффекта "перекачки" (неортогональности). Значение  $SPUR < 1$  свидетельствует о практическом отсутствии этого эффекта.

влияющих факторов. Соответствующие значения параметров и статистик приведены в табл. 5. Экспериментальные значения  $\lg k$  для ДМСО отклоняются от вычисленных, исходя из этих параметров, на 0.76, 0.65 и 0.61 логарифм. единиц при 70, 80 и 90°C, соответственно. В случае реакции в бензальдегиде соответствующие отклонения составляют -0.014, -0.10, -0.17, -0.14 и -0.12 единиц при 110, 120, 130, 140 и 150°C, соответственно.

Вычисленные, исходя из указанной параметризации, значения активационных параметров приведены в табл. 2.

Исходя из параметров табл. 5, могут быть вычислены следующие значения изокинетических температур для шкал полярности и поляризуемости:

$$\beta_Y = 362 \pm 29^\circ\text{K} (89^\circ\text{C})$$

$$\beta_P = 372 \pm 37^\circ\text{K} (99^\circ\text{C})$$

В пределах неопределенности обе эти величины неотличимы как друг от друга, так и от приведенного выше значения ( $82^\circ\text{C}$ ) изокинетической температуры для суммарного эффекта среды.

Исходя из величин, приведенных в табл. 5, вычислены значения и погрешности параметров уравнения с перекрестными членами, представленными в виде произведений натуральных (нецентрированных) шкал аргументов:

$$\lg k = (18,01 \pm 4,85) + (13,6 \pm 2,6)Y - (90,7 \pm 21,9)P + \\ - (8,19 \pm 1,88)Q - (4,9 \pm 1,0)QY + (31,8 \pm 8,5)QP \quad (4)$$

#### Обсуждение результатов

Уравнение (3) со значениями параметров из табл. 5 достаточно точно описывает данные для 5 растворителей. Эффект среды обусловлен совместным влиянием полярности и поляризуемости, общие вклады которых при средней температуре эксперимента характеризуются нормированными значениями коэффициентов  $y = 0.34$  и  $p = -0.35$ , и в случае одновременного возрастания обеих этих характеристик среды, имеют тенденцию к компенсации соответствующих эффектов. Поэтому наиболее значительные относительные эффекты среды наблюдаются при одновременном росте полярности и падений поляризуемости (или в случае обратной ситуации). Например, для хлорбензола вычисленный для  $120^\circ\text{C}$  суммарный эффект среды относительно толуола равен  $0.08$  ( $0.02$ ) логарифм. единицам, представляя алгебраическую сумму вкладов полярности, равной  $0.15$ , и поляризуемости, равной  $-0.07$  единицам. В случае же ДМФА и циклогексана (при  $120^\circ\text{C}$ ) оба вклада имеют один и тот же знак (полярность возрастает, а поляризуемость падает):  $0.20 + 0.20 = 0.40$  ( $0.39$ ) и  $0.18 + 0.13 = 0.31$  ( $0.36$ ), соответственно. В скобках приведены соответствующие разности между экспери-

ментальными значениями  $\lg k$  для данного растворителя и толуола.

При средних значениях температуры, полярности и поляризуемости (для экспериментально изученного промежутка), суммарное вычисленное значение эффекта среды равно  $-1.56$  единицам. Составляющие полярности и поляризуемости в этой величине равны  $0.307$  и  $-1.87$ , соответственно, при экстраполированном для газовой фазы значении  $\lg k = -3.14$  (при средней температуре, равной  $113.7^\circ\text{C}$ ). Исходя из этих цифр следует, что при переходе от газовой фазы к конденсированной, имеет место общее замедление реакции (примерно, на  $1,5$  порядка величины), вызванное эффектом роста поляризуемости среды, перекрывающим эффект возрастания полярности, действующим в обратном направлении.

Приведенные выше значения отклонений экспериментальных точек для ДМСО от значений  $\lg k$ , прогнозируемых согласно уравнению (3), говорит в пользу того, что измеренные для этой среды константы скорости характеризуют некий другой процесс или механизм, чем данные для пяти растворителей, использованные при параметризации уравнения (3). Что же касается данных для бензальдегида при  $120$ — $150^\circ\text{C}$ , то они могут свидетельствовать, в принципе, о наличии и некоторого другого процесса, искажающее влияние которого начинает проявляться в этом интервале температур. За это говорит также вышестоящий характерный излом зависимости в координатах уравнения Аррениуса.

В общем, результаты обработки данных из табл. I свидетельствуют о необходимости как дополнительного уточнения экспериментальных данных для отмеченных двух растворителей, так и расширения совокупности охватываемых растворителей и интервалов температур, в которых проводятся кинетические измерения.

#### Техника обработки данных

Статистическая обработка данных осуществлялась с использованием автоматизированной процедуры множественного регрессионного анализа, реализованной одним из авторов для ЭВМ "Норск Дата 100" (в ФОРТРАНЕ). Более подробное описание этой

процедуры будет опубликовано особо.

При исключении значимо отклоняющихся строк (точек) на данном уровне риска в указанной процедуре предусмотрено использование значений статистик, полученных в результате обработки данных без учета испытываемой точки.

#### Литература

1. Y. Yukawa, A. Isohisa, Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ., 10, 191 (1953), Chem. Abst., 48, 7598 (1954).
2. M. Gillois, P. Rumpf, Bull. Soc. Chim. France, 1823(1959).
3. J.A. Barson, L. Hamlet, W.A. Mueller, J. Am. Chem. Soc., 84, 297 (1962).
4. J.-C. Soula, D. Lumbroso, M. Hellin, F. Goussebant, Bull. Soc. Chim. France, 2059 (1966).
5. Д.Е. Степанов, А.В. Калабина, В.В. Брисюк, Р.Н. Преснова, Изв.Высш.Учеб.Зав.СССР, "Хим. и химич. техн.", 292 (1968).
6. K.F. Wong, C.A. Eckert, Trans. Faraday Soc., 66, 2313 (1970).
7. R.A. Grieger, C.A. Eckert, Trans. Faraday Soc., 66, 2579 (1970).
8. M.J.S. Dewar, P.S. Pyron, J. Am. Chem. Soc., 92, 3098 (1970).
9. J.W. McCay, M.N. Paddon-Row, R.N. Warrenner, Tetrahedron Lett., 1401 (1972).
10. В.Д. Киселев, А.И. Коновалов, ЖОрХ, 10, 6, (1974).
11. M.E. Burrage, R.C. Cookson, S.S. Gupta, J. Chem. Soc. Perkin II, 1325 (1975).
12. M. Lofti, R.M.G. Roberts, Tetrahedron, 35, 2137 (1979).
13. F.P. Ballisteri, E. Maccarone, G. Perrini, G.A. Tomaselli, M. Torre, J. Chem. Soc. Perkin II, 273 (1982).
14. J.-L. Metral, P. Vogel, Tetrahedron Lett., 47, 5387(1984).
15. V.D. Kiselev, J.G. Miller, J. Am. Chem. Soc., 97, 4037 (1975).
16. М.С. Салахов, Н.Ф. Мусаева, С.Н. Сулейманов, М.М. Гусейнов, "Научные труды" Азерб. института нефти и химии им. М. Азизбекова, № 2, (1979).
17. М.С. Салахов, Н.Ф. Мусаева, С.Н. Сулейманов, М.М. Гусей-

- нов, там же, № 3, (1979).
18. М.С. Салахов, Диссерт. докт. хим. н., 1973 г.
19. В.А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Химия, Л.: 106 (1977).
20. I.A. Koppel, V.A. Palm, in "Advances in Linear Free Energy Relationships", eds. N.B. Chapman and J. Shorter, Plenum Press, London, 1972, ch. 5.
21. И.А. Коппель, А.И. Паю, Реакц. способн. орган. соедин., II, 121 (1974).
22. И.А. Коппель, А.И. Паю, там же, II, 139 (1974).
23. А. Ури, А.В. Туулметс, В.А. Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 20, 117 (1983).

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

<p><b>А.М. Мустафаев, С.Н. Новиков, М.М. Гусейнов, Н.Р. Адигезалов.</b> Реакционная способность гексабром- и 5,5-ди- метокситетрабромдихлопентадиенов в реакции диено- вого синтеза с N-полибромсодержащими фенилмале- инимидами. ....</p>	5
<p><b>Ж.П. Пискунова, В.Н. Матвиенко, А.Ф. Попов, Н.М. Олейник, И.Н. Шило.</b> Кинетика взаимодействия <math>\alpha</math>-галогендезоксипензо- инов с алифатическими аминами. 3. Совместное влия- ние структуры реагентов. ....</p>	12
<p><b>В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Б.Е. Зайцев.</b> Вли- яние растворителей на положение <math>\pi_1, \pi^*</math>-полосы поглощения диаминоантрахинонов. ....</p>	20
<p><b>В.Я. Файн, Л.Я. Клиот, Б.Е. Зайцев.</b> Зако- номерности изменения величин сольватохромных коэф- фициентов замещенных 9,10-антрахинонов. ....</p>	29
<p><b>А.В. Эббер, Ю.Л. Халдна, А.М. Муршак.</b> Протонизация амидов - сравнение значений <math>pK_{BH^+}</math> и <math>pK^*</math>, рассчитанных методами расщепленных гидратных состояний и факторного анализа. ....</p>	39
<p><b>В.В. Синёв, Д.Е. Иванов, С.А. Зачес- лавский.</b> Влияние величины заряда централь- ного углеродного атома на реакционную способность со- пряженных ионов триарилметанового ряда. ....</p>	50
<p><b>М.Д. Паберит, М.М. Пейпс, А.А. Аавик- саар.</b> Солеязависимое промотирование реакции деа- цилирования п-N,N,N'-триметиламоний-транс-цинна- моилхимотрипсина. ....</p>	57

<u>Д.М. Литвиненко</u> , А.Ф. Попов, А.В. Ани- кеев. Влияние природы уходящей группы и ра- створителя на скорость реакции образования $\alpha$ -аминокетонов. ....	63
С.С. Гитис, Л.Н. Савинова, А.И. Глаз, Т.В. Голополосова, А.Я. Камин- ский. Исследование кинетики разложения б-ком- плекса Яновского в смеси тетрагидрофуран-вода. ...	71
В.М. Нуммерт, К.О. Ояссалу, М.В. Пийр- салу. Исследование кинетики щелочного гидро- лиза замещенных фениловых эфиров п-толуолсульфо- кислоты. XV. Гидролиз м- и п-замещенных тозилатов в концентрированных водных растворах $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$	81
В.А. Пальм, Н.Ф. Мусеева. Попытка количе- ственного учета совместного влияния температуры и сольватационных эффектов в диеновой конденса- ции. ....	94

85 коп.