

ISSN 0375-9520



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIV
ВЫП. 2(86)
Июнь 1987

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIV

ВЫП. 2(86)

Июнь 1987

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

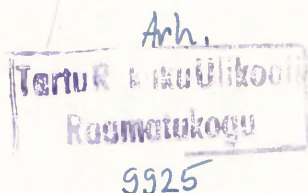
В.А. Пальм (отв. редактор)

В.И. Минкин

А.Ф. Попов

И.А. Коппель

М.М. Карельсон



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

мер, 10.5 вместо 10,5);

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

- 8. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
- 9. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 г., название сборника следует писать в виде "Reacts. sposobn. organ. soedin.", после 1975 г. — "Organic Reactivity".
- 10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

УДК 531.1:547.835 + 545.33:661.721.4

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛ-
АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

П. Кинетика реакции щелочного гидролиза производных
метилового эфира 4-нитро-N-фенилантраниловой кис-
лоты в бинарном растворителе диоксан - вода.

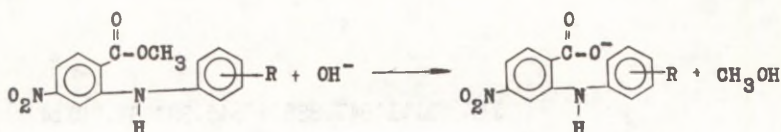
А.Н.Гайдукевич, Е.Н.Свечникова, Г.Сим

Харьковский государственный фармацевтический
институт
г. Харьков, УССР

Поступило 28 июля 1987 г.

Исследована кинетика реакции щелочного гидролиза
9 производных метилового эфира 4-нитро-N-фенилантра-
ниловой кислоты в бинарном растворителе диоксан-вода
(60 объемных % диоксана) в интервале температур
45-85°C, определены бимолекулярные константы скорости
реакции. Рассчитаны термодинамические параметры ак-
тивации. Установлено, что исследованная реакционная
серия подчиняется уравнению Гаммета, но при этом 2'-
и 4'-производные описываются различными уравнениями.
Показано выполнение изокINETического соотношения с
энгальпийным типом контроля.

В продолжение работ^I по исследованию реакционной способ-
ности производных фенилантраниловой кислоты, являющихся пер-
спективными фармакофорами, изучен щелочной гидролиз производ-
ных метилового эфира 4-нитро-N-фенилантраниловой кислоты в
бинарном растворителе диоксан-вода (60 объемных % диоксана)
в интервале температур 45-85°C:



Константы скорости реакции определялись по изменению концентрации нуклеофила (OH^-) во времени. Методика кинетических измерений аналогична применяемой нами ранее^I. Исследованная реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x) \cdot (b-x) \quad /1/$$

Где, a и b — начальные концентрации эфира и щелочи (моль/л) соответственно, x — текущая концентрация продукта реакции (моль/л) в момент времени t (сек) и k (л/моль·сек) — константа скорости реакции.

Интегрированием уравнения /1/ определяется константа скорости реакции второго порядка:

$$k = \frac{2,303}{t \cdot (b-a)} \cdot \lg \frac{a \cdot (b-x)}{b \cdot (a-x)} \quad /2/$$

Значение k корректируется на объемное расширение растворителя при изменении температуры от 25°C до $t^\circ\text{C}$ умножением на фактор d_{25}/d_t , где d_{25} , d_t — плотность растворителя при температурах 25°C и $t^\circ\text{C}$.

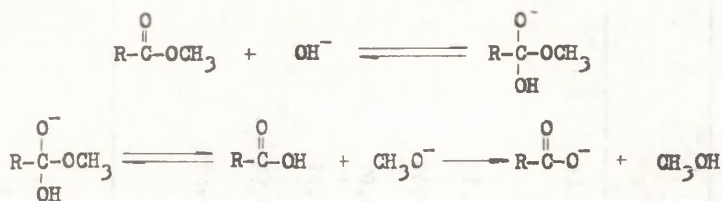
Рассчитанные по уравнению /2/, скорректированные на объемное расширение растворителя, константы скорости реакции в различные моменты времени при разном соотношении нуклеофила и субстрата имеют постоянное значение в пределах ошибки эксперимента, следовательно реакция имеет суммарный второй порядок и первый — по нуклеофилу и субстрату.

Константы скорости исследованной реакционной серии определяются природой и положением заместителей в неантраниловом фрагменте молекулы (табл. I). Увеличение донорной способности заместителей уменьшает скорость щелочного гидролиза при всех изученных температурах. Указанный эффект предполагает для

Таблица I. Константы скорости реакции щелочного гидролиза производных метилового эфира 4-нитро-N-фенилантралиновой кислоты при различных температурах.

R	$k \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ сек ⁻¹ при T, K				
	318 K	328 K	338 K	348 K	358 K
H	1,70 $\pm$ 0,10	3,24 $\pm$ 0,12	5,89 $\pm$ 0,03	9,33 $\pm$ 0,11	13,8 $\pm$ 0,14
4'-CH ₃	1,20 $\pm$ 0,07	1,99 $\pm$ 0,08	3,98 $\pm$ 0,05	6,17 $\pm$ 0,07	9,77 $\pm$ 0,11
3',5'-CH ₃	1,38 $\pm$ 0,06	2,52 $\pm$ 0,07	3,98 $\pm$ 0,08	7,08 $\pm$ 0,07	10,5 $\pm$ 0,12
3',4'-CH ₃	0,93 $\pm$ 0,04	1,82 $\pm$ 0,08	3,16 $\pm$ 0,08	5,25 $\pm$ 0,08	8,51 $\pm$ 0,09
4'-OCH ₃	0,93 $\pm$ 0,04	1,74 $\pm$ 0,04	2,82 $\pm$ 0,06	5,25 $\pm$ 0,12	7,94 $\pm$ 0,07
4'-Cl	3,31 $\pm$ 0,11	5,62 $\pm$ 0,09	10,0 $\pm$ 0,12	14,13 $\pm$ 0,03	21,91 $\pm$ 0,09
2'-CH ₃	0,89 $\pm$ 0,05	1,60 $\pm$ 0,06	2,61 $\pm$ 0,09	4,38 $\pm$ 0,06	6,93 $\pm$ 0,08
2'-OCH ₃	0,72 $\pm$ 0,03	1,24 $\pm$ 0,03	2,27 $\pm$ 0,04	3,73 $\pm$ 0,03	6,00 $\pm$ 0,04
2'-Cl	2,30 $\pm$ 0,12	3,80 $\pm$ 0,06	6,22 $\pm$ 0,07	9,70 $\pm$ 0,08	14,8 $\pm$ 0,11

изученной реакционной серии В_{AC}2 механизм щелочного гидролиза²:



Следует отметить, что эфиры с 2'-заместителями в молекуле имеют меньшую скорость гидролиза, чем с 4'- и 3'-заместителями.

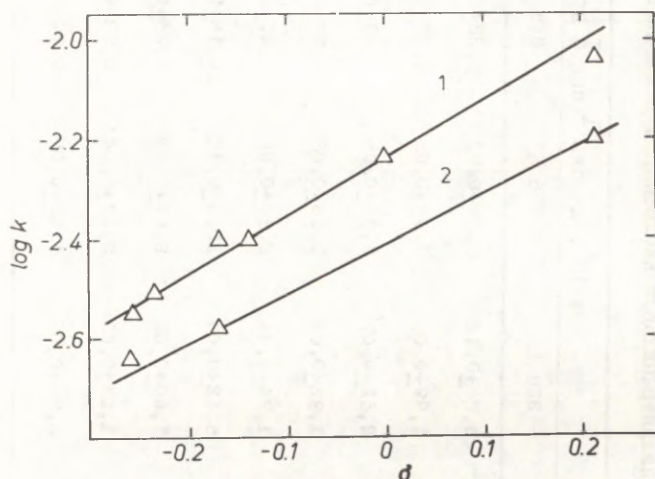


Рис.1. Зависимость $\lg k - f(\sigma)$ при 338 К для 3'-, 4'-(1) и 2'-(2)- заместителей в молекуле метилового эфира 4-нитро-N-фенилантрахиновой кислоты

Таблица 2. Параметры уравнения Гаммета для реакции щелочного гидролиза производных метилового эфира 4-нитро-N-фенилантралиновой кислоты при различных температурах.

3',4'-заместители					2'-заместители				
T, K	ρ	$\lg k_0$	r	s	T, K	ρ	$\lg k_0$	r	s
318	$1,110 \pm 0,017$	$-2,739 \pm 0,034$	0,9935	0,026	318	$1,062 \pm 0,011$	$-2,862 \pm 0,024$	0,9971	0,009
328	$1,046 \pm 0,016$	$-2,487 \pm 0,032$	0,9937	0,024	328	$1,011 \pm 0,010$	$-2,631 \pm 0,023$	0,9971	0,009
338	$0,985 \pm 0,012$	$-2,252 \pm 0,024$	0,9960	0,018	338	$0,938 \pm 0,024$	$-2,406 \pm 0,059$	0,9978	0,022
348	$0,902 \pm 0,12$	$-2,045 \pm 0,023$	0,9955	0,018	348	$0,880 \pm 0,015$	$-2,200 \pm 0,033$	0,9922	0,012
358	$0,884 \pm 0,14$	$-1,860 \pm 0,027$	0,9974	0,020	358	$0,833 \pm 0,016$	$-2,010 \pm 0,036$	0,9915	0,014

Количественная оценка влияния заместителей на реакционную способность эфиров проводилась по уравнению Гаммета:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \cdot \sigma \quad /3/$$

Из данных табл.2 следует, что исследуемая реакционная серия подчиняется уравнению Гаммета с высокими коэффициентами корреляции. Однако одним уравнением описать влияние как 3'- и 4'-, так и 2'- заместителей не представляется возможным, так как соответствующая прямая для 2'-заместителей лежит несколько ниже, чем для 3'- и 4'-заместителей при всех исследованных температурах (рис.1). Положительное значение ρ еще раз подтверждает $B_{AC}2$ механизм гидролиза данной реакционной серии. Чувствительность электронной системы 4-нитро-N-фенилантраниловой кислоты к влиянию заместителей по сравнению с замещенными бензойными кислотами ($\rho = 2,26$ рассчитано нами по данным³) мала, что объясняется удаленностью заместителей в неантраниловом фрагменте от реакционного центра. Величины ρ близки для 3'-, 4'- и 2'-заместителей и мало отличаются от ρ щелочного гидролиза 4'-производных N-диметиламиноэтилового эфира 4-хлор-N-фенилантраниловой кислоты, то есть механизм передачи электронных влияний заместителей в этих случаях близок. Значение ρ уменьшается с ростом температуры.

Константы скорости реакции подчиняются уравнению Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad /4/$$

Это позволило рассчитать величины энергии активации (E_A) и предэкспоненциальный фактор ($\ln A$) (табл.3). Донорные заместители вызывают увеличение энергии активации (выпадает заместитель 3',5'- CH_3), акцепторные дают обратный эффект. 2'-заместители имеют более низкое значение E_A , чем 4'-заместители. Исследования корреляция активационных параметров (E_A и $\ln A$) от σ -констант. Энергия активации для 3'- и 4'-заместителей описывается уравнением:

$$E_A = (47,9 \pm 1,8) - (12,4 \pm 0,9) \cdot \sigma \quad /5/$$

n=5 S=1,4 r=0,9924

Таблица 3. Кинетические параметры активации (E_A и $\ln A$) реакции щелочного гидролиза производных метилового эфира 4-нитро-N-фенилантралиновой кислоты.

R	E_A кДж/моль	$\ln A$	r	S
H	49,8 $\pm$ 0,6	12,5 $\pm$ 1,4	0,9976	0,067
4'-CH ₃	49,4 $\pm$ 0,6	12,0 $\pm$ 1,0	0,9972	0,072
3',5'-CH ₃	48,2 $\pm$ 0,4	11,7 $\pm$ 0,8	0,9989	0,042
3',4'-CH ₃	52,0 $\pm$ 0,3	12,7 $\pm$ 0,9	0,9959	0,032
4'-OCH ₃	51,0 $\pm$ 0,4	12,3 $\pm$ 1,4	0,9989	0,046
4'-Cl	44,6 $\pm$ 0,4	11,2 $\pm$ 0,6	0,9980	0,054
2'-CH ₃	48,4 $\pm$ 0,1	11,3 $\pm$ 0,5	0,9989	0,015
2'-OCH ₃	50,5 $\pm$ 0,2	11,8 $\pm$ 0,8	0,9969	0,027
2'-Cl	44,1 $\pm$ 0,6	10,6 $\pm$ 0,2	0,9961	0,071

Малое количество 2'-заместителей не позволяет получить статистически достоверную корреляционную зависимость $E_A - r(\epsilon)$. Значения $\ln A$ для различных заместителей близки, но статистически достоверная линейная корреляционная зависимость $\ln A - r(\epsilon)$ отсутствует ($r=0,673$).

Термодинамические параметры активации ($\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$) рассчитанные по уравнению Эйринга⁴ и второму началу термодинамики ($\Delta G^\ddagger$) приведены в табл.4.

Высокие отрицательные значения $\Delta S^\ddagger$ подтверждает $B_{AC}2$ механизм гидролиза с образованием высокоупорядоченного переходного состояния. Сравнительно низкое значение $\Delta H^\ddagger$ позволяет предположить синхронность изучаемой реакции. Влияние природы заместителей на $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$ аналогично их влиянию на E_A и $\ln A$. Свободная энергия активации ($\Delta G^\ddagger$) уменьшается с введением электроноакцепторных заместителей. Следует отметить, что энтропийный и энтальпийный вклады в величину $\Delta G^\ddagger$ примерно равны.

С целью проверки существования изокинетического соотношения для 3'- и 4'-заместителей изученной реакционной серии

Таблица 4. Термодинамические параметры активации ($\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$, $\Delta G_{318}^\ddagger$) реакции щелочного гидролиза производных метилового эфира 4-нитро-N-фенилантираниловой кислоты.

R	$\Delta G^\ddagger$ кДж/моль					$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	r	s	ΔS
	318 К	328 К	338 К	348 К	358 К	кДж/моль	дж/град			кДж/моль 318 К
H	94,8	96,3	97,8	99,3	100,8	47,0 $\pm$ 0,6	-150,3 $\pm$ 2,0	0,9971	0,068	-47,8
4'-CH ₃	95,8	97,4	98,9	100,4	101,9	47,6 $\pm$ 0,5	-151,7 $\pm$ 1,9	0,9977	0,062	-48,2
3',5'-CH ₃	95,4	97,0	98,6	100,1	101,7	45,4 $\pm$ 0,4	-157,3 $\pm$ 1,3	0,9988	0,043	-5,0
3',4'-CH ₃	96,4	97,8	99,3	100,8	102,3	49,1 $\pm$ 0,3	-148,6 $\pm$ 1,0	0,9994	0,033	-47,3
4'-OCH ₃	96,4	98,0	99,5	101,0	102,5	48,1 $\pm$ 0,4	-152,0 $\pm$ 1,5	0,9986	0,049	-48,3
4-Cl	93,1	94,7	96,4	98,0	99,6	41,8 $\pm$ 0,5	-161,4 $\pm$ 1,6	0,9977	0,055	-51,3
2'-CH ₃	99,6	98,2	99,8	101,5	103,1	45,6 $\pm$ 0,1	-160,5 $\pm$ 1,7	0,9986	0,015	-51,0
2'-OCH ₃	97,1	98,7	100,3	101,8	103,4	47,7 $\pm$ 0,2	-155,5 $\pm$ 6,4	0,9956	0,026	-49,4
2'-Cl	94,1	95,7	97,4	99,1	100,7	41,3 $\pm$ 0,5	-166,0 $\pm$ 1,7	0,9965	0,058	-52,8

Таблица 5. Определение изокинетической температуры. Корреляционные параметры уравнений $y = a + bx$ зависимости кинетических и активационных параметров реакции щелочного гидролиза производных метилового эфира 4-нитро-N-фенилантралиновой кислоты и изокинетическая температура θ .

x	y	a	b	r	S	θ , K
$\lg k_{318}$	$\Delta H^\ddagger$	$(12,8 \pm 1,2) \cdot 10^3$	$(-11,8 \pm 0,6) \cdot 10^3$	0,935	1,04	656
$\lg k_{328}$	$\Delta H^\ddagger$	$(14,7 \pm 1,9) \cdot 10^3$	$(-12,3 \pm 0,8) \cdot 10^3$	0,914	1,18	672
$\lg k_{338}$	$\Delta H^\ddagger$	$(18,6 \pm 2,3) \cdot 10^3$	$(-11,8 \pm 0,9) \cdot 10^3$	0,856	1,51	745
$\lg k_{348}$	$\Delta H^\ddagger$	$(16,6 \pm 2,0) \cdot 10^3$	$(-14,0 \pm 0,9) \cdot 10^3$	0,898	1,29	664
$\lg k_{358}$	$\Delta H^\ddagger$	$(18,8 \pm 1,9) \cdot 10^3$	$(-14,3 \pm 1,0) \cdot 10^3$	0,892	1,32	690
$\Delta S^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$(125 \pm 4) \cdot 10^3$	515 ± 22	0,952	0,89	515
$1/T$	ρ	$-1,03 \pm 0,046$	680 ± 15	0,990	0,015	660

Таблица 6. Определение изокинетической температуры Δ
 Корреляционные параметры уравнения
 $\lg k_{T_2} = \text{const} + x \cdot \lg k_{T_1}$ реакции щелочного
 гидролиза производных метилового эфира 4-нитро-
 N-фенилантраниловой кислоты.

Температура, К		x	r	S	s, К
T_I	T_2				
318	328	0,935	0,9922	0,027	596
318	348	0,804	0,9923	0,023	569
318	358	0,786	0,9935	0,021	666
328	348	0,857	0,9961	0,016	549
328	358	0,835	0,9939	0,020	667
338	358	0,861	0,9943	0,019	566

(число 2'-заместителей слишком мало для получения статистически достоверных данных) исследовано наличие линейной корреляции между $\Delta n^\# - \lg k_T$, $\Delta n^\# - \Delta s^\#$, $\rho - \frac{1}{T}$ (табл.5), $\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1}$ (табл.6). Данные этих таблиц подтверждают изокинетическое соотношение. Изокинетическая температура $\Delta = 640 \pm 42$ К лежит выше изученного интервала температур, что свидетельствует об энтальпийном контроле реакции щелочного гидролиза метиловых эфиров 4-нитро-N-фенилантраниловой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: Очистка и контроль степени чистоты растворителей описаны ранее¹. Метилловые эфиры 4-нитро-N-фенилантраниловой кислоты синтезировались известной методикой⁵. Чистота их контролировалась тонкоослойной хроматографией (системы диоксан-гексан 1:1, хлороформ-ацетон 1:1) на пластинках "Silufol", элементарным анализом.

Кинетические измерения проводились по методике¹. Концентрация гидроксида натрия определялась потенциометрическим тит-

рованием водным раствором HCl со стеклянным ЭСЛ-43-074, хлор-серебряным ЭВЛ - 1МL электродами на иономере ЭВ-74. Кинетика реакции щелочного гидролиза изучена при температурах 45, 55, 65, 75, 85°C. Опыты проводились в трехкратной повторности и включали 6-8 измерений (глубина превращения не менее 80%). Оценка точности полученных параметров производилась при помощи статистики малых выборок (доверительная вероятность 0,95). Линейные уравнения обрабатывались методом наименьших квадратов на микроЭВМ МК-52 с использованием стандартных программ⁶.

Литература

1. А.Н.Гайдукевич, Е.Н.Свечникова, Г.П.Казаков, Т.А.Костяна. Реакц. способн. орган. соедин., **23**, 442 (1986).
2. Р.Кери, Р.Сандберг. Углубленный курс органической химии. М., "Химия", 1981, с.300.
3. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. Т. I(II) / Под ред. В.А.Пальма. М., ВИНТИ, 1975, с.217.
4. Г.Эйринг. Основы химической кинетики. М., "Мир", 1983.
5. Синтез и превращения гетероатомсодержащих органических соединения. Баку, 1981, с.68.
6. Я.К.Трохименко. Программирование микрокалькуляторов "Электроника МК-52" и "Электроника МК-61", "Техніка", Киев, 1987.

УДК 531.1:547.835 + 545.33:661.721.4

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРО-
ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

У1. Кинетика реакции бензоилирования гидразидов 4-нитро-
N-(R-фенил)-антраниловых кислот

А.Н.Гайдукевич, Е.Н.Свечникова, Г.Сям

Харьковский государственный фармацевтический
институт
г. Харьков, УССР

Поступило 19 августа 1987 г.

Исследована кинетика реакции бензоилирования гидразидов 4-нитро-N-(R-фенил)-антраниловых кислот в хлороформе в интервале температур 298–328 К. Реакция подчиняется кинетическому уравнению второго порядка для необратимых реакций, что позволило рассчитать би-молекулярные константы скорости при всех изученных температурах. Рассчитаны энергии энтальпии, энтропии и свободные энергии активации. Изучено влияние положения и природы заместителей в молекуле гидразида на кинетические параметры реакции ацилирования. Показано применимость уравнения Гаммета к данной реакционной серии. Установлено наличие изокинетического соотношения с энтальпийным типом контроля.

В продолжение наших исследований¹⁻⁵ реакционной способности ароматических и гетероциклических производных гидразина, обладающих различными видами биологической активности^{6,7} изучена кинетика реакции бензоилирования гидразидов 4-нитро-

-N-(R-фенил)-антраниловой кислоты (табл. I) в хлороформе в интервале температур 298-328 К, протекающая по схеме:

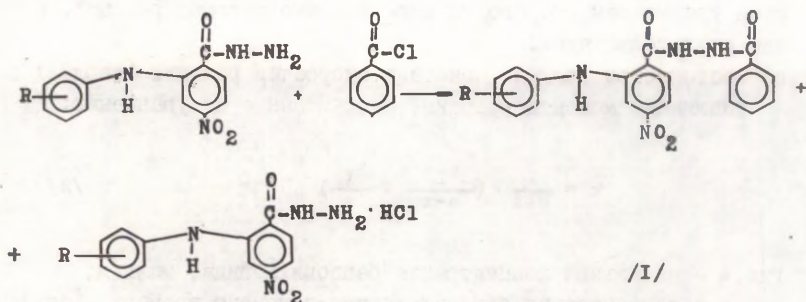
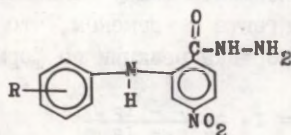


Таблица I. Гидразиды 4-нитро-N-(R-фенил)-антраниловых кислот



R	Т пл., °C	Найдено, %,N	Брутто- формула	Вычисле- но, %, N	Rf _I	Rf ₂
H	162-4	20,5	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₃	20,6	0,45	0,53
4'-CH ₃	153-5	19,5	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₃	19,6	0,44	0,52
4'-OCH ₃	169-71	18,5	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₄	18,5	0,41	0,42
4'-Cl	157-9	18,2	C ₁₃ H ₁₁ ClN ₄ O ₃	18,3	0,41	0,51
3',5'-CH ₃	133-5	18,6	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₃	18,7	0,47	0,61
3',4'-CH ₃	120-2	18,6	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₃	18,7	0,48	0,64
2'-CH ₃	171-3	19,5	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₃	19,6	0,47	0,34
2'-OCH ₃	170-2	18,5	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₄	18,5	0,45	0,28
2'-Cl	104-6	18,2	C ₁₃ H ₁₁ ClN ₄ O ₃	18,3	0,49	0,33

Rf_I - в системе этилацетат-хлороформ 40:10

Rf₂ - в системе гексан-изопропанол 80:30

Константы скорости реакции рассчитывались по изменению концентрации гидразида во времени, определяемой нитритометрическим потенциометрическим титрованием. Методика кинетических

измерений описана далее. Кинетика реакции бензоилирования гидразидов 4-нитро-N-(R-фенил)-антраниловой кислоты описывается уравнением второго порядка для необратимых реакций, о чем свидетельствует:

- а) постоянство величин констант скоростей реакции (табл.2) в различные моменты времени, рассчитанные по уравнению:

$$k = \frac{I}{2Bt} \cdot \left(\frac{I}{a-x} - \frac{I}{a} \right) \quad /2/$$

где, a - начальная концентрация бензоилхлорида, моль/л;
 x - концентрация бензоилхлорида в момент времени (сек), моль/л;

B - поправка на термическое расширение хлороформа;

- б) линейная зависимость между величиной обратной текущей концентрации реагента и временем, что видно из рис.1;
 в) определение порядка реакции по формуле⁸:

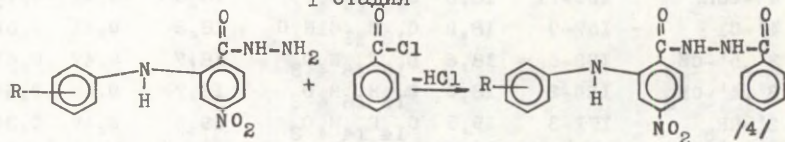
$$n = 1 + \frac{\lg \tilde{t}_1 - \lg \tilde{t}_2}{\lg a_2 - \lg a_1} \quad /3/$$

где n - порядок реакции

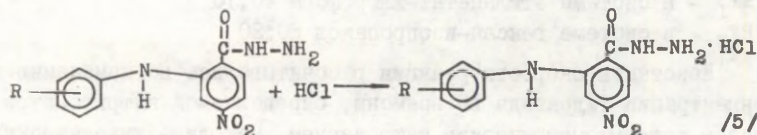
$\tilde{t}$ - время протекания реакции на 50% при начальной концентрации бензоилхлорида a_1 моль/л.

Полученные данные показывают, что исследованная реакция является кинетически сложной, протекающей в две стадии:

I стадия



II стадия



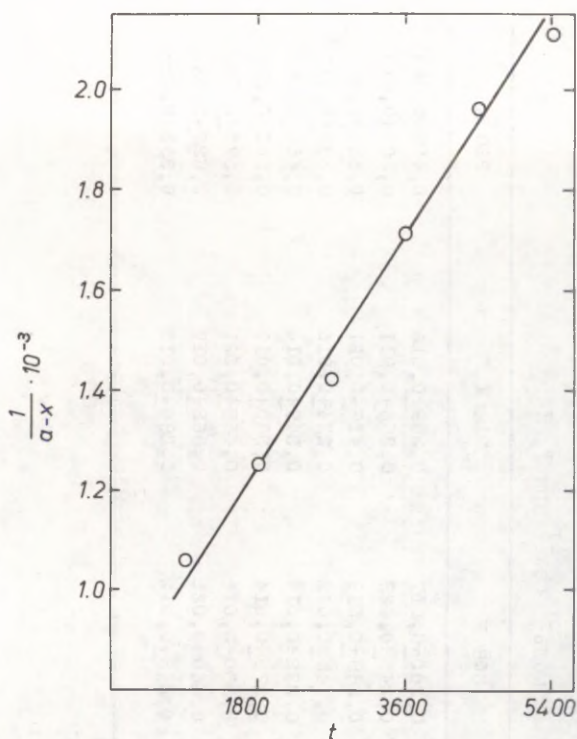


Рис. I Зависимость обратного значения текущей концентрации ($\frac{1}{a-x}$) от времени (t) при ацилировании гидразида 4-нитро-N-(Р-фенил)-антраниловой кислоты с $b=2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л бензоилхлоридом с $a=1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л в хлороформе при 298 К.

Значительно медленнее протекающая первая стадия реакции и определяет второй порядок суммарного процесса.

Электронная природа заместителей в молекуле гидразида, их положение оказывает значительное влияние на константы скорости реакции (табл. 2): введение донорных заместителей увеличивает скорость процесса, т.к. донорные заместители в молекуле нуклеофила в большей степени стабилизируют активированный комплекс, чем исходный нуклеофил. Акцепторные за-

Таблица 2. Константы скорости реакции бензоилирования гидразидов 4-нитро-N-(R-фенил)-антралиновых кислот в хлороформе при различных температурах.

R	k, л моль ⁻¹ сек ⁻¹ при T, K			
	298 K	308 K	318 K	328 K
H	0,126±0,010	0,200±0,017	0,299±0,016	0,415±0,024
4'-CH ₃	0,166±0,021	0,245±0,028	0,356±0,011	0,502±0,019
4'-OCH ₃	0,186±0,011	0,288±0,019	0,417±0,021	0,582±0,016
4'-Cl	0,087±0,011	0,145±0,012	0,224±0,016	0,322±0,017
3',5'-CH ₃	0,148±0,017	0,232±0,019	0,349±0,014	0,462±0,029
3',4'-CH ₃	0,186±0,023	0,279±0,014	0,380±0,019	0,543±0,019
2'-CH ₃	0,324±0,019	0,380±0,016	0,468±0,021	0,575±0,022
2'-OCH ₃	0,372±0,016	0,460±0,022	0,562±0,017	0,627±0,024
2'-Cl	0,166±0,011	0,218±0,012	0,286±0,015	0,353±0,028

местители оказывают обратное действие. Гидразиды с 2'-заместителями проявляют большую реакционную способность по сравнению с гидразидами с 4'; 3',5'; 3',4' заместителями.

Количественная оценка влияния заместителей на реакционную способность гидразидов 4-нитро-N-(R-фенил)-антраниловой кислоты проводилась по уравнению Гаммета (табл.3).

Таблица 3. Параметры уравнения Гаммета реакции бензоилирования гидразидов 4-нитро-N-(R-фенил)-антраниловых кислот в хлороформе при различных температурах

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \cdot \sigma$$

T, K	ρ	$\lg k_0$	r	S
298 ^a	-0,681±0,080	-0,905±0,016	0,9959	0,0128
298 ^b	-0,671±0,035	-0,607±0,008	0,9986	0,0041
308 ^a	-0,596±0,055	-0,705±0,011	0,9974	0,0088
308 ^b	-0,631±0,082	-0,523±0,038	0,9935	0,0267
318 ^a	-0,516±0,064	-0,531±0,012	0,9954	0,0102
318 ^b	-0,565±0,044	-0,419±0,042	0,9909	0,0285
328 ^a	-0,498±0,080	-0,384±0,016	0,9923	0,0128
328 ^b	-0,512±0,081	-0,334±0,018	0,9988	0,0095

a - коррелировались данные для 3', 4', 5' производных

b - коррелировались данные для 2' производных

Величины реакционного параметра ρ отрицательны, что подтверждает механизм нуклеофильного замещения S_N2 изучаемой реакции. Провести общую корреляцию для соединений с 3',4'- и 2'-заместителями в молекуле гидразида не удалось (Рис.2), но раздельная корреляция соединений с 3', 4'- и 2'-заместителями обнаруживает высокую статистическую достоверность. Обращает внимание близость величин ρ для соединений с 3',4'- заместителями и 2'-заместителями в молекуле нуклеофила.

Небольшие величины реакционного параметра ρ свидетельствуют о низкой чувствительности исследуемой реакционной серии к влиянию природы заместителя в молекуле нуклеофила. Интересно отметить, что с повышением температуры проведения

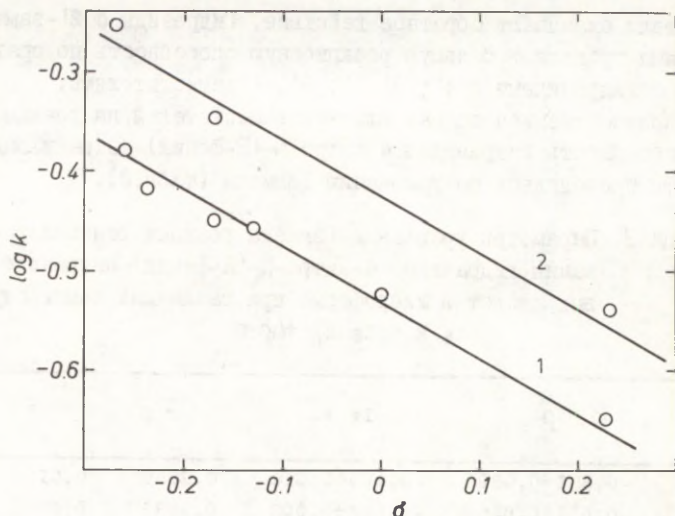


Рис.2 Зависимость $\lg k - f(\sigma)$ при 318 К для 3',4',5'-(1) и 2'-(2) заместителей в молекуле гидразида 4-нитро-N-(R-фенил)-антраиловой кислоты.

реакции абсолютные значения ρ уменьшаются.

Политермы логарифмов констант скоростей имеют линейный характер, что позволило рассчитать энергию активации E_A и предэкспоненциальный фактор A по уравнению Аррениуса (табл.4). Введение электронодонорных заместителей в молекулу нуклеофила вызывает закономерное уменьшение E_A , причем для 2'-заместителей это явление выражено более резко, однако линейная корреляция между E_A и σ константами Гаммета статистически недостоверна.

По уравнению Эйринга⁹ рассчитаны энтальпия ($\Delta H^\ddagger$) и энтропия ($\Delta S^\ddagger$) активации, свободная энергия активации вычислена по второму началу термодинамики. Полученные данные приведены в табл.5. Величины свободной энергии активации $\Delta G^\ddagger$ близки для нуклеофилов с различными по природе и положению заместителями в молекуле при всех изученных температурах. Интересно отметить, что энтропийный вклад в величину

Таблица 4. Кинетические параметры активации реакции бензоилирования гидразидов 4-нитро-N-(R-фенил)-антралиновых кислот.

R	E _A КДЖ/МОЛЬ	ln A	r	S
H	32,2±3,5	10,9±0,8	0,9988	0,031
4'-CH ₃	29,9±3,4	10,2±0,2	0,9989	0,004
4'-OCH ₃	30,6±2,5	10,7±0,7	0,9993	0,022
4'-Cl	35,3±3,8	11,8±0,9	0,9988	0,033
3',5'-CH ₃	31,1±2,8	10,7±1,2	0,9949	0,061
3',4'-CH ₃	28,5±2,7	9,82±0,21	0,9991	0,024
2'-CH ₃	15,6±1,9	5,15±0,19	0,9965	0,026
2'-OCH ₃	14,3±1,3	4,81±0,14	0,9938	0,031
2'-Cl	20,5±1,6	6,49±0,24	0,9993	0,015

$\Delta G^\ddagger$ значительно выше энтальпийного. Сравнительно небольшие значения энтальпии активации $\Delta H^\ddagger$ позволяют предположить, что исследуемая реакция бензоилирования является синхронной, в которой разрыву связей сопутствует образование новых связей. Влияние природы и положения заместителей в молекуле гидразида на величину $\Delta H^\ddagger$ аналогично этому влиянию на E_A и обсуждалось выше. Высокие отрицательные значения $\Delta S^\ddagger$ подтверждают S_N2 механизм нуклеофильного замещения с образованием высокоупорядоченного состояния.

Суммируя вышеизложенное, а также литературные данные⁸ предполагается следующий механизм реакции бензоилирования гидразидов 4-нитро-N-(R-фенил)-антралиновых кислот:

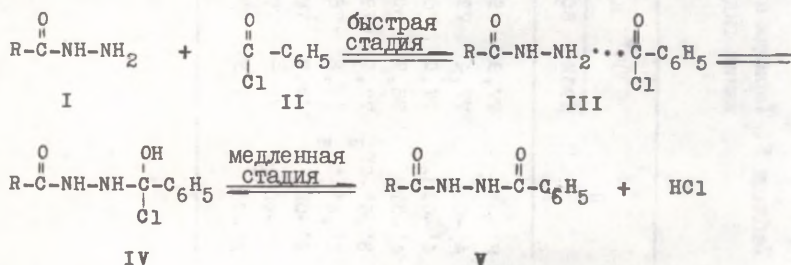


Таблица 5. Термодинамические параметры активации $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$, $\Delta G^\ddagger$ реакции бензоилирования гидразидов 4-нитро-N-(R-фенил)-антраниловых кислот.

R	$\Delta G^\ddagger$ кДж/моль				$\Delta H^\ddagger$ кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ дж/град	r	s	T, $\Delta S^\ddagger$ кДж/моль 298K
	298K	308K	318K	328K					
H	77,9	79,5	81,1	82,3	29,6 $\pm$ 3,4	-162 $\pm$ 8	0,9986	0,030	-48,3
4'-CH ₃	77,4	79,0	80,7	82,4	27,3 $\pm$ 2,4	-168 $\pm$ 2	0,9987	0,044	-50,1
4'-OCH ₃	77,0	78,6	80,3	81,9	28,1 $\pm$ 2,4	-164 $\pm$ 8	0,9992	0,021	-48,9
4'-Cl	78,9	80,4	82,0	83,5	32,7 $\pm$ 2,1	-155 $\pm$ 2	0,9986	0,035	-46,2
3',5'-CH ₃	77,6	79,2	80,9	82,5	28,4 $\pm$ 2,1	-165 $\pm$ 16	0,9965	0,0145	-49,2
3',4'-CH ₃	77,2	78,9	80,6	82,3	25,9 $\pm$ 2,8	-172 $\pm$ 2	0,9987	0,025	-51,3
2'-CH ₃	75,9	78,0	80,1	82,2	13,0 $\pm$ 0,3	-211 $\pm$ 8	0,9950	0,028	-62,9
2'-OCH ₃	75,5	77,6	79,8	81,9	11,7 $\pm$ 0,4	-214 $\pm$ 8	0,9900	0,033	-63,8
2'-Cl	77,5	79,5	81,5	83,5	17,9 $\pm$ 0,2	-200 $\pm$ 6	0,9988	0,016	-59,6

Таблица 6. Определение изокINETической температуры (θ).

Корреляционные параметры уравнений $y = a + bx$ реакции бензоилирования гидразидов 4-нитро-N-(R-фенил)-антралиновых кислот.

x	y	a	b	r	S	θ, K
$\Delta S^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$(111 \pm 10) \cdot 10^3$	497 ± 40	0,9271	178	497
$\ln A$	E	$-5,12 \pm 0,70$	$3,41 \pm 0,34$	0,9857	0,439	430
$\lg k_{298}$	$\Delta H^\ddagger$	$(14,0 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$(-17,5 \pm 3,5) \cdot 10^3$	0,9487	822	443
$\lg k_{308}$	$\Delta H^\ddagger$	$(16,0 \pm 0,7) \cdot 10^3$	$(-19,6 \pm 1,0) \cdot 10^3$	0,9292	961	441
$\lg k_{318}$	$\Delta H^\ddagger$	$(18,2 \pm 0,7) \cdot 10^3$	$(-21,7 \pm 1,4) \cdot 10^3$	0,8953	759	442
$\lg k_{328}$	$\Delta H^\ddagger$	$(21,1 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(-22,7 \pm 1,4) \cdot 10^3$	0,9049	721	454
$\lg k_{298}$	$\lg k_{328}$	$0,276 \pm 0,036$	$0,729 \pm 0,011$	0,9927	0,0125	450
$\lg k_{308}$	$\lg k_{338}$	$0,206 \pm 0,024$	$0,837 \pm 0,021$	0,9960	0,0093	491
$1/T^a$	ρ	$1,41 \pm 0,10$	-618 ± 28	0,9752	0,0227	440
$1/T^b$	ρ	$1,50 \pm 0,17$	-658 ± 11	0,9975	0,0076	438

a - для 3', 4', 5'-заместителей

b - для 2'-заместителей

Реакция начинается с нуклеофильной атаки гидразида (I) на ацилирующий агент (II), в результате ассоциативного процесса (быстрая стадия) образуется молекулярное соединение (III), превращающееся в енольную форму (IV) с последующим медленным отщеплением уходящей группы (HCl) и образованием конечного продукта реакции.

В изученной реакционной серии выполняется изокинетическое соотношение, что подтверждается наличием линейной корреляции между $\Delta H^\ddagger - \lg k_T$, $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$, $E_A - \lg A$, $\rho - 1/T$, $\lg k_T - \lg k_T$ (табл.6), доказанной методом регрессионного анализа для соединений с 3', 4', 5'-заместителями в молекуле (число соединений с 2'-заместителями слишком мало для получения статистически значимых данных). Величина изокинетической температуры $\theta = 453 \pm 16$ лежит выше опытного интервала температур, что позволяет предположить энтальпийный контроль для изученной реакции бензоилирования гидразидов 4-нитро-N-(R-фенил)-антралиловых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Очистка, осушка и контроль степени чистоты хлороформа и бензоилхлорида описаны ранее^I.

Гидразиды синтезировались по известным методикам^{10,11}. Чистота их контролировалась хроматографически, элементарным анализом, определением температур плавления (табл.1).

Кинетические измерения осуществлялись по методике^I. Концентрация гидразидов определялась потенциометрическим титрованием 0,01 М раствором нитрита натрия с платиновым ЭТН-01М и хлорсеребряным ЭВЛ-1М1 электродами на иономере ЭВ-74. Кинетика реакции исследовалась при температурах 298,308,318,328 К. Каждый опыт проводился в трехкратной повторности, включал 6-8 измерений, глубина превращений достигала 80%. Оценка точности полученных параметров осуществлялась методом математической статистики для малых выборок¹² (доверительная вероятность 0,95). Термодинамические параметры активации рассчитывались по известным формулам методом наименьших квадратов. Линейные уравнения обрабатывались методом наименьших квадратов на микрокалькуляторе "Электроника МК-52" с использованием стандартных программ¹⁴.

Литература

1. Е.Н.Свечникова, А.Н.Гайдукевич, Е.Я.Левитин, А.А.Кравченко, С.Г.Леонова, Е.В.Дынник. Реакц. способн. орг. соед., 21, 84(1984).
2. Е.Н.Свечникова, А.Н.Гайдукевич, Е.В.Дынник, С.Г.Леонова. Реакц. способн. орг. соед., 21, 255(1984).
3. А.Н.Гайдукевич, Е.Н.Свечникова, Г.П.Казаков, В.В.Пинчук, Е.Я.Левитин. Реакц. способн. орг. соед., 21, 295(1984).
4. А.Н.Гайдукевич, Е.Н.Свечникова, Г.П.Казаков, А.А.Кравченко. Реакц. способн. орг. соед., 23, III(1986).
5. Т.И.Арсеньева, А.Н.Гайдукевич, Г.П.Казаков, А.А.Кравченко, Е.Н.Свечникова. Реакц.способн.орг.соед.,24, 64(1987).
6. H.Zimmer, J.Org.Chem., 24, 1140(1959).
7. D.O'Sullivan, Nature, 192, 341(1961).
8. А.П.Греков, М.С.Марахова, ЖОХ, 33, 1463(1963).
9. Г.Эйринг. Основы химической кинетики. М., "Мир", 1983.
10. А.П.Греков, И.С.Соловьева. Укр.хим.ж., 27, 251(1961).
11. А.П.Греков. Органическая химия гидразина. "Техніка", Киев, 1966.
12. Е.Н.Львовский. Статистические методы построения эмпирических формул. "Высшая школа", М., 1982.
13. Р.Шмидт, В.Н.Сапунов. Неформальная кинетика. "Мир", М., 1985.
14. Я.К.Трохименко. Программирование микрокалькуляторов "Электроника МК-52" и "Электроника МК-61". "Техніка", Киев, 1987.

ВЛИЯНИЕ ФЕНОЛОВ НА СКОРОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ
6,8-ДИНИТРО-1,4-ДИОКСАСПИРО[4,5]ДЕКА-6,9-ДИЕНАТА НАТРИЯ.

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

Тульский государственный педагогический институт
имени Л.Н.Толстого

Поступило 19 августа 1987 г.

Исследована кинетика разложения 6,8-динитро-1,4-диоксаспиро[4,5]дека-6,9-диената натрия в бинарных смесях: диметилсульфоксид - протонные компоненты, в качестве которых использованы фенолы, содержащие различные заместители в ядре. Показано, что реакция разложения 2,4-динитроспирокомплекса протекает по бимолекулярному механизму и в значительной степени зависит от положения заместителей в ядре фенола, которое сказывается либо на величине pK_a фенола, либо на стерических факторах переноса протона.

Недавно нами было показано ¹, что анионные спироциклические динитроспирокомплексы разлагаются в присутствии протонных растворителей (спиртов и воды) аналогично комплексам Джексона-Мейзенгеймера с разрывом одной из связей $Ag-O$ ². На скорость реакции оказывает влияние как pK_a протонодонорного компонента, зависящее от природы углеводородного радикала спирта, так и эффекты, связанные с их пространственным строением.

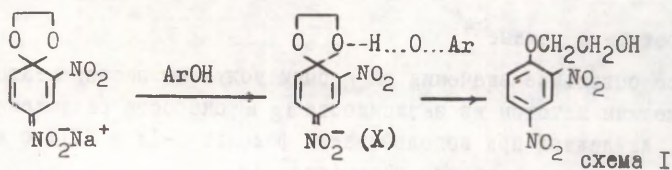
Для выяснения влияния других агентов, обладающих большей кислотностью, чем спирты, в настоящей работе нами изучена зависимость скорости раскрытия спироцикла от природы и концентрации фенолов, содержащих в ядре различные заместители.

Измерения были проведены спектрофотометрическим методом в видимой области, где исследуемый динитроспирокомплекс (6,8-динитро-1,4-диоксаспиро[4,5]дека-6,9-диенат натрия) поглощает, а образующийся при раскрытии цикла гликолевый эфир нет. Понижение интенсивности полосы поглощения во времени указывает на первый порядок реакции по разлагающемуся комплексу. Константы скорости измерены с точностью $\pm 5\%$.

Наблюдающаяся прямолинейная зависимость константы скорости псевдопервого порядка от концентрации фенола указывает на то, что и по протонному компоненту реакция имеет первый порядок.

Брэнстедовский график зависимости $\lg k_{\text{HA}}$ от значений pK_a приведён на рисунке 1. Наклон прямой в данных координатах даёт коэффициент Брэнстеда α равный 0,52.

Таким образом, наши исследования показывают, что данная реакция является бимолекулярной, в которой перенос протона с образованием X (схема I) является лимитирующей стадией, после чего следует быстрый разрыв связи C-O.



Результаты кинетических измерений, представленные в таблице I, свидетельствуют, что скорость разложения исследуемого спирокомплекса находится в непосредственной зависимости как от кислотности, так и строения используемых фенолов, реакционная активность которых изменяется в ряду от I до IX (табл. I).

Таблица I.

Кинетические параметры реакции разложения 2,4-динитро-спирокомплекса под действием фенолов различного строения.

№ п/п	Фенолы	C, моль/л	k · 10 ² , сек ⁻¹	K, л/моль сек	pK _a	σ ^o
I	4-бромфенол	0,001	1,298 ± 0,067	12,98	9,36*	0,30
II	4-хлорфенол	0,001	1,164 ± 0,252	11,64	9,38*	0,28
III	фенол	0,002	1,070 ± 0,019	5,35	10,0*	0
IV	2-метилфенол	0,002	0,690 ± 0,051	3,45	10,29*	-0,17
V	3,4-диметил- фенол	0,002	0,695 ± 0,026	3,48	10,37	-0,209
VI	4-этилфенол	0,002	0,693 ± 0,051	3,42	10,39	-0,151
VII	3,5-диметил- фенол	0,002	0,464 ± 0,024	2,32	10,68	-0,138
VIII	2,4,6-триметил- фенол	0,002	0,169 ± 0,018	0,845	10,8*	-0,44
IX	4-аминофенол	0,002	0,360 ± 0,032	1,80	10,92	-0,38

* Литературные данные ⁴.

Все остальные значения pK_a были получены экспериментально графическим методом из зависимости lg k скорости разложения от pK_a, найденной при использовании фенолов I-IV и VIII с известными значениями величины pK_a (рис. I).

Расчеты по методу наименьших квадратов показали, что имеет место удовлетворительная корреляционная зависимость между lg k и pK_a указанных в таблице I фенолов (r = 0,952; S = 0,173). Из установленной зависимости явно выпадает 2,4,6-триметилфенол (рис. I). Пониженная реакционная способность последнего и 2-метилфенола (хотя и в меньшей степени), по-видимому, является следствием экранирующего влияния орто-метильных групп ⁵, затрудняющих образование водородной связи между атомами кислорода

спироцикла и OH-группой молекул этих фенолов. Следует отметить, что без учета 2,4,6-триметилфенола наблюдается значительное улучшение корреляционной зависимости ($r = 0,987$; $s = 0,058$).

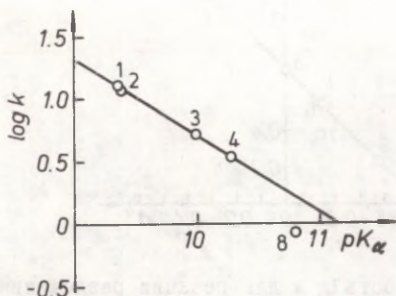


Рис. 1. Зависимость $\lg k$ для реакции разложения динитро-спирокомплекса от величины pK фенолов. Обозначение точек соответствует таблице I.

Сопоставление результатов таблицы I ($\lg k$) с величинами σ^0 (рис. 2) показывает, что во всех исследуемых сериях влияние замещенных фенолов удовлетворительно описывается уравнением Гаммета-Тафта ($r = 0,964$; $s = 0,107$).

Как видно из рисунка 2 для соединений с заместителями в 2-положении (IV и VIII) имеются отклонения от единой корреляционной зависимости. Они обусловлены, как известно⁵, неопределенностью значений σ^0 для орто-замещенных фенолов, связанной с влиянием пространственных факторов на реакционную способность указанных соединений в изучаемом процессе.

Исключение из общей зависимости фенолов, содержащих заместители в положении 3 (V и VII) приводит к значительному повышению коэффициента корреляции $r = 0,983$; $s = 0,0874$. Этот факт объясняется тем, что при наличии метильного радикала в мета-положении уменьшается вклад эффекта сопряжения по сравнению с орто-заместителями.

Реакционная константа ρ имеет довольно высокое значение ($\rho = 1,404$), что указывает на значительную полярность переходного состояния изучаемого процесса.

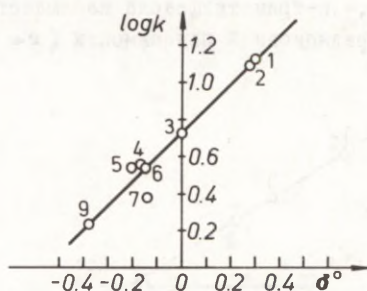


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ для реакции разложения спироциклического комплекса от величины σ^o заместителей при 25°C . Обозначение точек соответствует таблице I.

Таким образом, скорость раскрытия цикла в значительной степени зависит от положения заместителей в ядре фенола, которое сказывается либо на величине pK_d фенола, либо на стерических факторах переноса протона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

6,8-динитро-1,4-диоксаспиро[4,5]дека-6,9-диенат натрия получен реакцией внутримолекулярной циклизации при действии трет.-бутилата натрия на диоксановый раствор I-(β -оксиэтоксид)-2,4-динитробензола. I-(β -оксиэтоксид)-2,4-динитробензол получен по известной методике ⁶.

Диметилсульфоксид очищался методом, описанном в ⁷.

Для исследований использовались реактивные фенолы, степень чистоты которых оценивалась методами ТСХ и определением температур плавления, которые соответствовали литературным данным.

Кинетические измерения проводили в псевдомономолекулярных условиях при существенном избытке протонного компонента. Расчет констант скорости производили по уравнению первого порядка ⁸. Величины констант скоростей, приведенные в таблице I, являются средними из шести параллельных измерений. Оцен-

точности кинетических измерений проводили методом математической статистики с коэффициентом надежности 0,95, при этом коэффициент вариации при вычислении констант скоростей реакции не превышал 5-7 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.В.Шахнельдян, С.С.Гитис, А.И.Глаз, Реакц.способн. орг. соед., 24, 40 (1987).
2. А.И. Глаз, Л.П.Сивая, Л.Н.Савинова, Т.В.Голополосова, С.С.Гитис, Реакц.способн.орг.соед., 21, 203 (1984).
3. В.А.Палым "Основы количественной теории органических реакций", Л., "Химия", 1977.
4. Справочник химика, Госхимиздат, М.-Л., т.3 (1963).
5. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин "Корреляционный анализ в органической химии", РГУ, 1966.
6. Fendler E.J., Fendler J.H., Byrne W.E., Griffin C.E., J. Org. Chem., 33, 4141-4145 (1968).
7. А.Вайсбергер, Э.Проскуаэр, Д.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители, М., ИЛ, 63 (1958).
8. Н.М.Эмауэль, Д.Г.Кнорре, Курс химической кинетики, М, Высшая школа, 412 (1962).

УДК 547:546.185 + [547.821:541.451]:541.128

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У ТЕТРАКООРДИНАЦИОННОГО
АТОМА ФОСФОРА

Кинетика и механизм катализируемых пиридин N-оксидом
реакций OH- и NH-нуклеофилов с дифенилхлорфосфатом
в ацетонитриле

Т.Н.Соломоиченко, В.А.Савёлова, Т.В.Ведь, Ю.С.Садовский
Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР,
г. Донецк

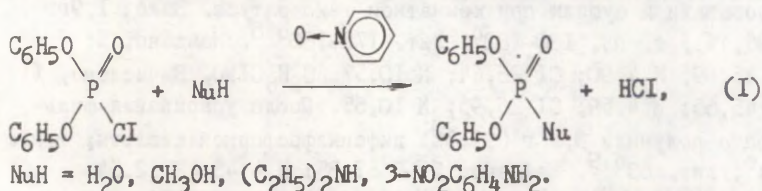
Поступило 25 августа 1987 г.

Спектрофотометрическим и кондуктометрическим методами изучена кинетика катализируемых пиридин N-оксидом реакций гидролиза, метанолиза и аминолита дифенилхлорфосфата в ацетонитриле при 25°C. Обнаружено ингибирующее действие одноименного хлорид-иона и изменение скорость определяющей стадии процесса от образования промежуточного продукта до атаки его нуклеофилом по мере уменьшения концентрации последнего. На основании этих результатов предложен нуклеофильный механизм катализа, включающий образование ионного интермедиата - хлорида дифенилпиридинийфосфата.

Известно, что в апротонных растворителях пиридин N-оксиды являются высокоэффективными катализаторами процессов аминолита функциональных производных карбоновых (ArCOX , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)¹ и сульфоновых (ArSO_2X , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{OSO}_2\text{Ar}$)^{2,3} кислот. Для этих процессов доказан нуклеофильный механизм катализа со скоростью определяющей стадией взаимодействия амина с

ацил- или сульфонилиевым интермедиатом, образующимся быстро в первой предравновесной стадии из субстрата и пиридин N-оксида. В то же время в литературе отсутствуют кинетические данные о влиянии пиридин N-оксидов на родственные процессы нуклеофильного замещения у тетракоординационного (фосфорильного) атома фосфора в апротонных растворителях.

Мы исследовали кинетические закономерности и механизм катализируемых пиридин N-оксидом реакций дифенилхлорфосфата (ДФХФ) с OH^- (вода, метанол) и NH^- (3-нитроанилин, диэтиламин) нуклеофилами (NuH) в ацетонитриле при 25°C :



В каталитических процессах гидролиза и метанолиза выделяющийся хлористый водород связывается пиридином N-оксидом. В реакциях каталитического аминолиза образуется хлористоводородная соль амина, при этом пиридин N-оксид не претерпевает каких-либо изменений в ходе процесса. Так, в случае катализируемой пиридин N-оксидом реакции ДФХФ с диэтиламином мы наблюдали постоянную оптическую плотность N-оксида в течение всего времени реакции (на длине волны 275 нм).

Ранее⁴ нами было показано, что в дихлорметане и ацетонитриле пиридин N-оксиды эффективно ускоряют как аминолиз ДФХФ, так и его гидролиз. Отмечено, что в указанных растворителях, обезвоженных по обычным методикам, катализируемый пиридин N-оксидами гидролиз ДФХФ за счет остаточной влаги протекает с заметной скоростью. Это обстоятельство необходимо учитывать при изучении каталитического взаимодействия ДФХФ с другими нуклеофилами в апротонных средах.

Экспериментальная часть

ДФХФ⁵ и пиридин N-оксид⁶ синтезировали и очищали по известным методикам. 3-Нитроанилин "хч" перекристаллизовывали из этанола; диэтиламин выдерживали над металлическим натрием

и перегоняли над свежей его порцией. Ацетонитрил очищали по способу⁷, содержание остаточной воды в нем составляло примерно $5 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л⁻¹ (определено по методу Фишера).

Продукты гидролиза и метанолиза ДФХФ были выделены и идентифицированы.

Г и д р о л и з Д Ф Х Ф. К 15 мл раствора ДФХФ (0,015 моля) в ацетонитриле прибавляли 15 мл раствора пиридин N-оксида (0,015 моля) и воды (0,015 моля) в ацетонитриле при 25°C. Выпадал белый осадок хлористоводородной соли пиридин N-оксида. Добавляли 150 мл диэтилового эфира, осадок отфильтровывали и сушили при комнатной температуре. Выход 1,9 г (96,4%); т. пл. 180–182°, лит. 178–180°⁸. Найдено, %: С 45,69; Н 4,90; Cl 26,64; N 10,57. C_5H_6ClNO . Вычислено, %: С 45,65; Н 4,59; Cl 26,95; N 10,65. После упаривания филъ-трата получили 3,5 г (93,3%) дифенилфосфорной кислоты; т.пл. 64°, лит. 63°⁹. Найдено, %: С 57,85; Н 4,45; P 12,54. $C_{12}H_{11}O_4P$. Вычислено, %: С 57,61; Н 4,43; P 12,38.

М е т а н о л и з Д Ф Х Ф. К 10 мл раствора ДФХФ (0,0075 моля) в ацетонитриле прибавляли 10 мл раствора пиридин N-оксида (0,0075 моля) и метанола (0,0075 моля) в ацетонитриле при 25°C. Продукты реакции выделяли так же, как и в случае гидролиза. Получили 0,96 г (98%) хлористоводородной соли пиридин N-оксида и 1,87 г (94,4%) метилдифенилфосфата, т. кип. 146–150° (Имм), лит. 151 $\pm$ 5° (Имм)¹⁰. Найдено, %: С 59,02; Н 5,01; P 11,86. $C_{13}H_{13}O_4P$. Вычислено, %: С 59,10; Н 4,96; P 11,72.

Выделение продуктов аминоллиза ДФХФ в присутствии пиридин N-оксида описано ранее⁴.

Кинетические опыты проводили в двух концентрационных режимах: 1) когда концентрации ДФХФ и нуклеофильного реагента (вода, метанол) значительно превышали концентрацию пиридин N-оксида и 2) когда концентрации пиридин N-оксида и нуклеофильного реагента (вода, амин) значительно превышали концентрацию ДФХФ. В соответствии с этим были использованы две методики кинетических измерений.

В первом случае за скоростью процесса следили спектрофотометрически по убыви пиридин N-оксида, который связывает

ся выделяющимся хлористым водородом. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-26 в области 275 нм. Закон Ламберта-Бугера-Бера соблюдается как в самом ацетонитриле ($\epsilon = 12600 \pm 500$ л·моль⁻¹·см⁻¹, $\epsilon_0 = 4 \cdot 10^{-2}$, $r = 0,995$, $N = 8$), так и в ацетонитриле, содержащем добавки воды вплоть до 1,5 моль·л⁻¹ (например, при $[H_2O] = 0,4$ моль·л⁻¹ $\epsilon = 13040 \pm 160$, $\epsilon_0 = 2,1 \cdot 10^{-2}$, $r = 0,999$, $N = 14$). В ацетонитриле без добавок воды за ходом гидролиза следили в ряде случаев по накоплению продукта реакции - хлористоводородной соли пиридин N-оксида ($\lambda = 235$ нм, $\epsilon = 4340 \pm 180$ л·моль⁻¹·см⁻¹, $\epsilon_0 = 3,3 \cdot 10^{-2}$; $r = 0,997$, $N = 6$).

Наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка k^I (с⁻¹) рассчитывали по формуле:

$$k^I = \frac{1}{t} \ln \frac{D_0 - D_\infty}{D_t - D_\infty}, \quad (2)$$

где D_∞ , D_0 , D_t - оптические плотности раствора по завершении реакции, в начальный момент времени и в момент времени t соответственно.

Во втором случае контроль за ходом реакции осуществляли кондуктометрическим методом по накоплению в реакционной системе хлористого водорода (в виде хлористоводородной соли амина или пиридин N-оксида). Сопротивление раствора измеряли на установке, описанной ранее^{II}. Константы k^I рассчитывали по формуле:

$$k^I = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_t}}, \quad (3)$$

где R_∞ , R_0 и R_t - сопротивление раствора по завершении реакции, в начальный момент времени и в момент времени t соответственно.

Кинетику некаталитических процессов гидролиза, метанолиза и диэтиламинолиза ДФХФ изучали кондуктометрическим методом в условиях $[ДФХФ] \ll [NuH]$, кинетику взаимодействия ДФХФ с 3-нитроанилином изучали спектрофотометрически по убы-

ли оптической плотности ариламина ($\lambda = 375$ нм, $\epsilon = 1800 \pm 35$, $\epsilon_0 = 2,56 \cdot 10^{-2}$, $r = 0,999$, $N = 8$) в условиях $[ДФХФ] \gg [NuH]$.

Некаталитические процессы

Скорость некаталитического взаимодействия ДФХФ с 3-нитроанилином и диэтиламином описывается уравнением второго порядка, о чем свидетельствуют линейные зависимости в координатах " $k^I - [NuH]$ " и " $k^I - [ДФХФ]$ ", на основании которых по данным табл. I рассчитаны бимолекулярные константы скорости $k_{0,}^{II}$, приведенные в этой же таблице.

Таблица I

Некаталитическое взаимодействие ДФХФ с аминами;
ацетонитрил, 25°C

Нуклеофил NuH	$[NuH]$, моль·л ⁻¹	$[ДФХФ]$, моль·л ⁻¹	k_o^I , с ⁻¹	$k_{0,}^{II}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
3-Нитро- анилин	$\approx 5 \cdot 10^{-4}$	0,03	$(0,25 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$	$(7,83 \pm 0,28) \cdot 10^{-5}$
		0,05	$(0,40 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$	
		0,10	$(0,77 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	
		0,20	$(1,24 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$	
		0,30	$(2,37 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$	
		0,33	$(2,40 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$	
		0,66	$(5,22 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$	
Диэтил- амин	1,00	$\approx 5 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \pm 0,02$	$13,17 \pm 0,63$
	1,20		$1,64 \pm 0,01$	
	1,60		$2,13 \pm 0,21$	
	2,20		$2,91 \pm 0,07$	
	2,34		$3,12 \pm 0,03$	
	2,84		$3,72 \pm 0,06$	
	3,34		$4,81 \pm 0,03$	
	4,00		$5,10 \pm 0,10$	

Аналогичным способом были оценены константы скорости не-

каталитических реакций гидролиза и метанолиза ДФХФ ; для этих процессов $k_0^I \approx 1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Каталитические процессы

Для реакции гидролиза ДФХФ в присутствии пиридин N-оксида (В) в ацетонитриле без добавок воды (гидролиз за счет остаточной влаги⁴) характерно уменьшение наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка по ходу процесса. Такое явление имеет место как в условиях $[\text{ДФХФ}] \gg [\text{В}]$ (спектрофотрическая методика), так и в условиях $[\text{ДФХФ}] \ll [\text{В}]$ (кондуктометрическая методика). Например, при $[\text{ДФХФ}]_0 = 1,44 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ величина k^I для реакции гидролиза уменьшается в 1,5 - 2 раза при степени превращения около 50%. Экстраполяция линейных участков зависимостей k^I или $1/k^I$ от x (где x - выход продукта в момент времени t) на нулевое значение x , а также расчет соответствующих констант k^I из линейных зависимостей $x/t = f(t)$ дают близкие значения k^I в нулевой момент времени. Величины k^I , полученные экстраполяцией наблюдаемых констант на нулевое значение x , использованы при построении графиков на рис. 1 и 2.

Как следует из сравнения наблюдаемых констант k^I процессов в присутствии пиридин N-оксида (см. ниже рис. 1 - 3 и табл. 2) и некаталитических констант k_0^I , для изученных нуклеофилов (за исключением диэтиламина) скорость некаталитической реакции в присутствии катализатора можно пренебречь и рассматривать константы k^I как характеризующие собственно каталитический процесс. В случае диэтиламина для характеристики скорости каталитического процесса необходимо вместо величин k^I использовать разности $k^I - k_0^I$.

Добавки в реакционную систему хлорид-иона, вводимого в виде диссоциирующей в ацетонитриле соли хлористого лития ($K_{\text{дисс}} = 3500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, 25°C)¹², приводят к уменьшению значений k^I (рис. 1), а также к их постоянству по ходу процесса. К постоянству k^I по ходу процесса приводит и увеличение концентрации нуклеофила в реакционной смеси.

На основании замедляющего эффекта хлорид-иона (рис. 1)

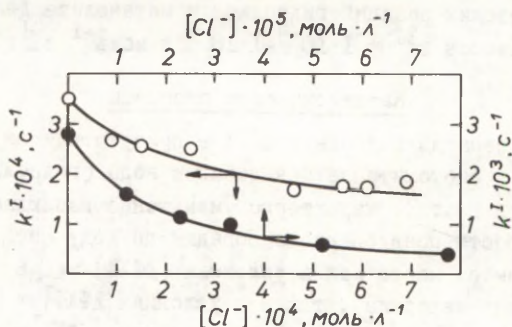


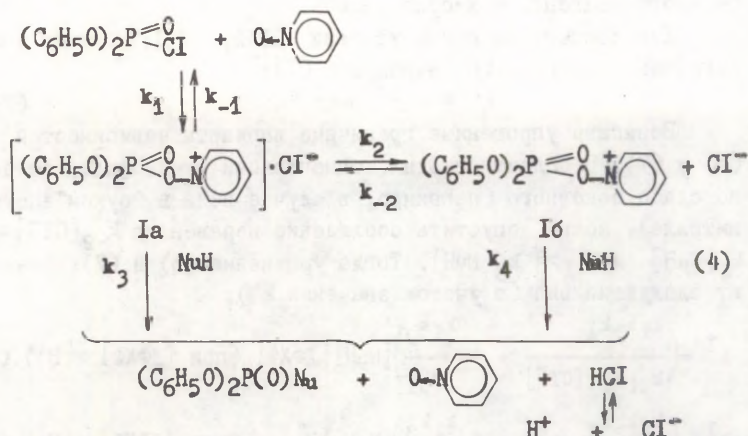
Рис. 1. Зависимость наблюдаемых констант скорости k^I от концентрации хлорид-иона для реакции гидролиза ДФХФ в ацетонитриле, катализируемой пиридин N-оксидом (В), 25°C.

- 1- $[ДФХФ] = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[В] \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$
 2- $[ДФХФ] \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[В] = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

логично предположить, что рассматриваемая реакция включает обратимую стадию с образованием хлорид-иона (которая либо предшествует скорости определяющей стадии, либо сама определяет скорость). Ингибирующее действие одноименного иона рассматривается в литературе как один из существенных признаков нуклеофильного механизма катализа¹³.

Суть этого механизма применительно к данной реакционной системе заключается в том (ср. ¹⁻³), что ДФХФ образует с пиридин N-оксидом промежуточный продукт I ионной природы — хлорид дифенилпиридинийфосфата, который, как это можно предположить по аналогии с солями N-ацетилоксипиридиния¹⁴, существует в ацетонитриле в виде двух форм: ионной пары Ia и свободных ионов Ib и хлорид-иона (схема (4)). В последующей стадии нуклеофильный реагент (вода, спирт, амин) атакует интермедиаты Ia и Ib с образованием продукта реакции и регенерацией пиридин N-оксида (в случае гидролиза и метанолиза в виде его хлористоводородной соли).

Важно отметить, что скорости расходования пиридин N-оксида и образования его хлористоводородной соли совпадают (рис. 2). Это свидетельствует о том, что по ходу процесса не



происходит ощутимого накопления интермедиата I. (Заметный разброс точек на рис. 2 обусловлен, по всей видимости, не строго постоянным содержанием воды в разных порциях используемого "сухого" ацетонитрила).

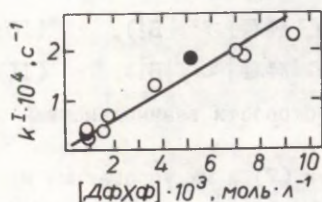


Рис. 2. Зависимость наблюдаемых констант скорости k^I от концентрации ДФХФ в реакции гидролиза ДФХФ, катализируемой пиридином N-оксидом (В) в ацетонитриле, содержащем $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹ остаточной воды, 25°C; [ДФХФ] $\gg$

[В]. Незачерненные точки относятся к k^I , рассчитанным по убыви пиридин N-оксида, зачерненные — по накоплению его хлористоводородной соли.

Применив принцип квазистационарных концентраций к промежуточным частицам Ia и Ib, получим следующее выражение для наблюдаемой константы скорости псевдопервого порядка k^I (при условии [ДФХФ] $\gg$ [В]):

$$k^I = \frac{k_1(k_2k_4 + k_3k_{-2}[\text{Cl}^-] + k_3k_4[\text{NaH}])[\text{ДФХФ}][\text{NaH}]}{k_{-2}[\text{Cl}^-](k_{-1} + k_3[\text{NaH}]) + k_4[\text{NaH}](k_{-1} + k_2 + k_3[\text{NaH}])}, \quad (5)$$

$$\text{или} \quad k^I = k'[\text{ДФХФ}][\text{NaH}], \quad (6)$$

где k' представляет сложную функцию от концентрации нуклеофильного реагента и хлорид-аниона.

Для концентрационных условий $[ДФХФ] \ll [B]$ получим аналогичное уравнению (6) выражение (7):

$$k^I = k'[B][NuH]. \quad (7)$$

Возможны упрощенные граничные варианты зависимостей (6) и (7). В области низких концентраций нуклеофила, особенно слабо основного (например, в случае воды в "сухом" ацетонитриле), можно допустить соблюдение неравенств $k_{-2}[Cl^-] \gg k_4[NuH]$ и $k_{-1} \gg k_3[NuH]$. Тогда уравнения (6) и (7) принимают следующий вид (с учетом значения k'):

$$k^I = \left(\frac{k_1 k_2 k_4}{k_{-1} k_{-2} [Cl^-]} + \frac{k_1 k_3}{k_{-1}} \right) [NuH] [ДФХФ] \quad (\text{при } [ДФХФ] \gg [B]), \quad (8)$$

$$k^I = \left(\frac{k_1 k_2 k_4}{k_{-1} k_{-2} [Cl^-]} + \frac{k_1 k_3}{k_{-1}} \right) [NuH] [B] \quad (\text{при } [ДФХФ] \ll [B]), \quad (9)$$

Другим крайним вариантом является ситуация, когда $k_{-2}[Cl^-] \ll k_4[NuH]$ и $k_{-1} \ll k_3[NuH]$. В этом случае выражения для k^I сводятся к простейшему виду:

$$k^I = k_1 [ДФХФ] \quad (\text{при } [ДФХФ] \gg [B]), \quad (10)$$

$$k^I = k_1 [B] \quad (\text{при } [ДФХФ] \ll [B]), \quad (11)$$

где k_1 (л·моль⁻¹·с⁻¹) – константа скорости взаимодействия ДФХФ с пиридин N-оксидом.

Таким образом, уравнения (5) и (7) и их упрощенные модификации (8) – (11) предсказывают первый порядок по субстрату и катализатору, переменный порядок по нуклеофильному реагенту, уменьшающийся от единицы до нуля по мере увеличения концентрации последнего, а также ингибирующее действие хлорид-аниона.

Выше уже отмечались факты, иллюстрирующие последний эффект. Это уменьшение констант k^I по ходу процесса в условиях низкой концентрации нуклеофила (например, в ацетонитриле, содержащем лишь остаточную влагу) и поведение величин k^I при добавках хлористого лития (рис. 1), что соответствует урав-

нениям (8) – (9).

Рассмотрим экспериментальные данные, касающиеся порядка реакции по нуклеофилу. При заданной концентрации ДФХФ константы k^I в области малых добавок нуклеофила (воды и метанола) увеличиваются с ростом концентрации последнего (рис. 3), что качественно соответствует уравнению (8). В интервале концентраций примерно от 0,1 – 0,3 до 0,7 моль·л⁻¹ величины k^I не зависят ни от концентрации нуклеофила, ни от его природы (рис. 3), как это и следует из уравнения (10). При концентрациях воды выше 0,7 моль·л⁻¹ наблюдается уменьшение величин k^I (см., например, кривую 3 на рис. 3). Подобную зависимость скорости реакции от концентрации нуклеофила (гидроксид-иона) наблюдали при щелочном гидролизе 4-нитрофеноловых эфиров диалкил- и диарилфосфорных кислот в ацетонитриле (скорости гидролиза достигают максимальной величины при концентрациях воды от 0,02 до 0,3 моль·л⁻¹)^{15,16}. Как полагают, уменьшение скорости гидролиза фосфатов при увеличении содержания воды в диполярном апротонном растворителе связано с увеличением степени сольватации нуклеофила молекулами воды^{15,16}.

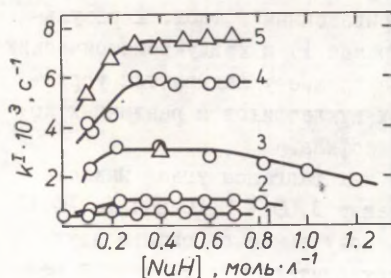


Рис. 3. Зависимость величин k^I от концентрации нуклеофила (○ – H₂O, △ – CH₃OH) в реакциях гидролиза и метанолиза ДФХФ в ацетонитриле, катализируемых пиридин N-оксидом (В); [ДФХФ] > [В], 25°C. [ДФХФ] · 10³ моль·л⁻¹: 1 – 0,15; 2 – 0,34; 3 – 0,93; 4 – 1,67; 5 – 2,39

Линейные восходящие участки на кривых рис. 3 должны описываться уравнением (8). Однако расчет индивидуальных констант скорости или их алгебраических комбинаций с помощью этого уравнения затруднен из-за экспериментальных трудностей точной оценки концентрации хлорид-иона, отнесенной к нулевому времени или к нулевому выходу по той причине (ср. II), что

незначительная часть его может быть внесена в виде примеси HCl в исходном ДФХФ .

Усредненные значения k^I для реакций гидролиза и метанолиза, соответствующие горизонтальным участкам кривых на рис. 3, приведены в табл. 2. В силу более высокой нуклеофильности аминов независимость k^I от их концентрации и природы наступает при значительно более низких концентрациях, чем в случае воды и метанола. Поэтому для процессов аминолита в изученном интервале концентраций аминов восходящие участки зависимостей " k^I - $[\text{NuH}]$ " отсутствуют, и приведенные в табл. 2 значения k^I для реакций аминолита также не зависят от концентрации нуклеофила.

Как следует из уравнений (8) - (11), порядки рассматриваемой реакции по субстрату и катализатору равны единице во всем диапазоне изменения концентрации нуклеофила. На первый порядок по субстрату при малых концентрациях нуклеофила указывает приведенная выше (см. рис. 2) линейная зависимость между величинами k^I и $[\text{ДФХФ}]$ для реакции гидролиза ДФХФ в ацетонитриле. Первый порядок как по субстрату, так и по катализатору сохраняется и в области независимости констант k^I от природы и концентрации нуклеофила. Это иллюстрируют прямые на рис. 4, построенные по приведенным в табл. 2 результатам спектрофотометрических (прямая I) и кондуктометрических (прямая II) измерений. На единные прямые укладываются усредненные значения k^I для различных нуклеофилов и различных концентраций одного и того же нуклеофила.

Величины k_1 , рассчитанные как тангенсы углов наклона прямых I и II, равны соответственно $3,03 \pm 0,10$ и $4,16 \pm 0,11$ л.моль $^{-1}$.с $^{-1}$. Эти значения k_1 , полученные с помощью двух различных методик, вполне удовлетворительно согласуются между собой.

На основании изложенного можно констатировать, что характер экспериментально найденных зависимостей, представленных на рис. 1 - 4, качественно хорошо согласуется с выражениями (5) или (7). Таким образом, кинетические закономерности катализируемых пиридин N-оксидом реакций ДФХФ с OH^- и NH -нуклеофилами в ацетонитриле описываются схемой (4) нукле-

Таблица 2

Усредненные значения k^I не зависящих от концентрации нуклеофильных реагентов констант скорости для катализируемых пиридином N-оксидом реакций гидролиза, метанолиза и аминотлиза ДФХФ в ацетонитриле, 25°C

№ п/п	Нуклеофил	$[NuH],$ моль·л ⁻¹	$[ДФХФ] \cdot 10^3,$ моль·л ⁻¹	$[B] \cdot 10^3,$ моль·л ⁻¹	$k^I \cdot 10^3, c^{-1}$	N ^a	Методика
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Вода	$\approx 5 \cdot 10^{-3}$	$\approx 0,05$	0,20	$0,83 \pm 0,02$	I	кондукт.
2				0,26	$1,09 \pm 0,04$	I	
3				0,51	$2,33 \pm 0,06$	I	
4				0,82	$2,79 \pm 0,08$	I	
5				1,10	$4,53 \pm 0,20$	I	
6				1,43	$5,56 \pm 0,04$	I	
7				1,73	$7,32 \pm 0,11$	I	
8				2,00	$8,37 \pm 0,55$	I	
9				2,53	$10,60 \pm 0,20$	I	
10		0,06 - 0,53	0,15	0,60	$2,52 \pm 0,13$	4	спектр.
11		0,12 - 0,70		0,83	$3,88 \pm 0,18$	4	
12		0,45		1,70	$6,86 \pm 0,11$	I	
13		0,10 - 0,70		$\approx 0,05$	$0,47 \pm 0,02$	7	
14		0,20 - 0,70			$1,07 \pm 0,03$	5	
15		0,40			$2,36 \pm 0,03$	I	

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
16		0,20 - 0,60	0,93		$3,07 \pm 0,13$	3	
17		0,40	1,17		$3,71 \pm 0,02$	1	
18		0,30 - 0,60	1,67		$5,81 \pm 0,06$	5	
19		0,40	2,14		$6,36 \pm 0,10$	1	
20		0,40	2,34		$7,04 \pm 0,05$	1	
21	Метанол	0,40	0,93	$\approx 0,05$	$2,97 \pm 0,04$	1	спектр.
22		0,30 - 0,70	2,39		$7,46 \pm 0,08$	5	
23	Диэтиламин	0,0004	$\approx 0,05$	0,09	$0,31 \pm 0,14^6$	1	кондукт.
24				0,22	$0,47 \pm 0,13^6$	1	
25				0,44	$1,58 \pm 0,14^6$	1	
26				0,88	$3,15 \pm 0,15^6$	1	
27	3-Нитро-	$(0,05 - 6) \cdot 10^{-3}$		0,31	$1,58 \pm 0,05$	3	кондукт.
28	анилин	$(0,10 - 10) \cdot 10^{-3}$		0,62	$2,97 \pm 0,10$	8	

^a Число усредняемых величин k^I (число опытов с различной концентрацией нуклеофила).

^б Приведены разности $k^I - k_o^I$.

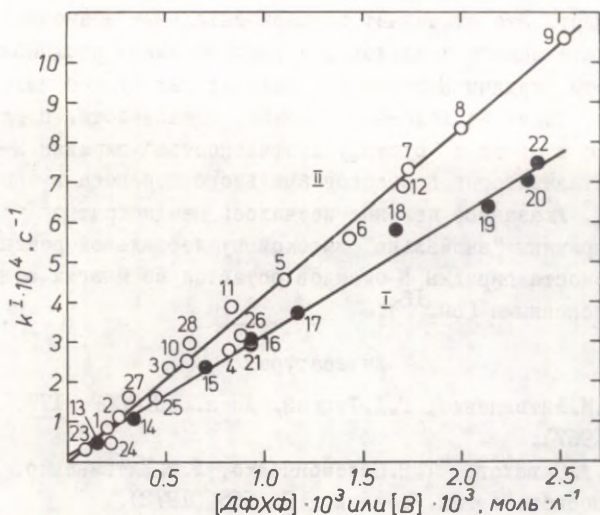


Рис. 4. Зависимость усредненных констант $\bar{k}^I$ от концентрации ДФХФ (I, $[ДФХФ] \gg [В]$) и пиридин N-оксида (II, $[ДФХФ] \ll [В]$) в катализируемых пиридином N-оксидом реакциях ДФХФ с нуклеофилами (по данным табл. 2); ацетонитрил, 25°C . Нумерация точек соответствует табл. 2.

Прямая I: $\bar{k}^I = (1,6 \pm 1,6) \cdot 10^{-4} + (3,03 \pm 0,10)[ДФХФ]$,
 $s_0 = 2,56 \cdot 10^{-4}$, $r = 0,995$, $N = 10$.

Прямая II: $\bar{k}^I = (0,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-4} + (4,16 \pm 0,11)[В]$,
 $s_0 = 3,11 \cdot 10^{-4}$, $r = 0,995$, $N = 18$

офильного механизма катализа и тем самым служат ее доказательством.

Следует обратить внимание на важный, по нашему мнению, результат настоящей работы. В отличие от аналогичных каталитических процессов переноса ацильных и арилсульфонильных групп в апротонных средах (см. ¹⁻³, а также ¹⁷), в случае которых не удастся ни при каких обстоятельствах изменить скорость определяющую стадию (взаимодействие промежуточного продукта типа I с NuH) в рамках нуклеофильного механизма, в изученной здесь реакции это можно легко сделать путем варьирования концентрации даже таких слабых нуклеофилов как вода

или спирт. Это открывает экспериментальные возможности для систематического исследования нуклеофильной реакционной способности пиридин N-оксидов в ряду других нуклеофильных реагентов. Такие исследования должны, в частности, представлять интерес в связи с "супернуклеофильностью" пиридин N-оксидов как катализаторов процессов ацильного переноса в апротонных средах. Указанное явление изучалось неоднократно^{1-3, 18}, однако причины "аномально" высокой нуклеофильной реакционной способности пиридин N-оксидов остаются во многих отношениях не выясненными (см. ¹⁸).

Литература

1. Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий. Докл. АН СССР, 177, 127 (1967).
2. В.А.Савёлова, Т.Н.Соломоиченко, Л.М.Литвиненко. Реакц. способн. орган. соедин., 9, 665 (1972).
3. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, И.А.Белоусова. ЖОрХ, 19, 1474 (1983).
4. Т.Н.Соломоиченко, В.А.Савёлова, Т.В.Ведь, И.М.Кожемякина. Укр. хим. журн., в печати.
5. И.П.Титаренко, Л.Д.Проценко, М.И.Тарнавская, М.А.Копельник. - В сб.: "Физиологически активные вещества. Республ. межвед. сб.", 1975, вып. 7, с. 6-12.
6. Д.И.Чумаков. - В сб.: "Методы получения химических реактивов и препаратов", М., Изд. ИРЕА, 1962, вып. 4-5, с. 59-62.
7. А.П.Крешков, Л.Н.Быкова, Н.А.Казарян. Кислотно-основное титрование в неводных растворах, М., Химия, 1967, с. 75-76.
8. M.Murakami, E.Matsumura, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 70, 393 (1949).
9. К.А.Петров, Э.Е.Нифантьев, Р.Ф.Никитина. ЖОХ, 31, 1705 (1961).
10. A.Apelblat, A.Sahar, Isr. J. Chem., 12, 765 (1974).
11. В.А.Михайлов, Л.П.Дрижд, В.А.Савелова. ЖОрХ, 22, 2319 (1986).
12. Термодинамические характеристики неводных растворов эле-

ктролитов. Справочник. Л., Химия, 1984, с. 263.

- I3. М.Бендер, Р.Бергерон, М.Комияма. Биоорганическая химия ферментативного катализа, М., Мир, 1987, с. 159.
- I4. Е.В.Титов, К.Д.Чотий, В.И.Рыбаченко. ЖОХ, 51, 682 (1981).
- I5. А.М.Beltran, А.Клаэбэ, J.J.Périer, Tetrahedron Letters, 26, 1711 (1985).
- I6. E.Monnier, J.M.Botella, А.Мurillo, А.Клаэбэ, J.J.Périer, Tetrahedron, 42, 1315 (1986).
- I7. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник. Механизмы действия органических катализаторов, Киев, Наукова думка, 1984, с.127сл.
- I8. В.А.Савёлова, И.А.Белоусова, Л.М.Литвиненко, А.А.Яковец. Докл. АН СССР, 274, 1393 (1984).

УДК 547.298.124/127

ВЛИЯНИЕ ПЕРХЛОРАТА НАТРИЯ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ
РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА И АМИНОЛИЗА N-АРИЛБЕНЗИМИДОИЛ-
ХЛОРИДОВ В СМЕСИ ДИОКСАН-ВОДА (9:4)

Л.П.Дрижд, Л.И.Бондаренко, М.Д.Вдовиченко, В.А.Савёлова
Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР,
г. Донецк

Поступило 25 августа 1987 г.

Изучена кинетика взаимодействия N-арилбензимидоил-хлоридов с 4-N,N-диметиламинопиридином и водой в смеси диоксан-вода (9:1 по объему) при 25° С. Первый порядок по каждому из реагентов для реакции аминоллиза, отсутствие эффекта одноименного иона, увеличение скорости с введением электронодонорного заместителя в молекулу субстрата согласуются с S_N2 (IP) механизмом. Добавление перхлората натрия приводит к возрастанию скорости с одновременным изменением скорость определяющей стадии вследствие протекания процессов через свободный катион нитрилия. Ускоряющий эффект соли полностью исчезает при добавлении в реакционную смесь 18-краун-6. Предполагается, что в присутствии соли реализуется $Na^+ClO_4^- \cdot S_N1$ механизм.

Кинетика нейтрального гидролиза имидоилгалогенидов $R^1C(X)=NR^2$ ($X = Hal$, $R^1 = R^2 = Alk$, Ar) изучена в литературе весьма поверхностно^{1, 2}. Для данного процесса предполагается стадийный механизм нуклеофильного замещения через нитрилий-катионные интермедиаты в виде свободного иона или ионных пар. Этот механизм подтверждается: а) характером влияния заместителей на скорость^{1, 2}; б) эффектом одноименного иона²; в) ускоряющим действием солей, не содержащих общего аниона²; г) высокой чувствительностью скорости реакции к изменению полярности среды². Однако относительно молеку-

лярности скорость лимитирующей стадии и реакционной формы нитрилий-катионного интермедиата для однотипных соединений в близких по свойствам средах^{ж)} выводы авторов работ¹ и² несколько противоречивы. Так, предполагается¹, что в смеси ацетон-вода (10:9% воды) скорость гидролиза диарилимиidoилхлоридов определяется атакой молекул воды на нитрилий-катионную ионную пару, т.е. имеет место S_N2 (IP) механизм. По мнению же авторов работы², в менее сольватирующей среде - смесь диоксан-вода (9:1 по объему) - процесс гидролиза протекает через свободный катион нитрилия, а скорость лимитирующей стадией является ионизация имиidoилхлоридов - $S_N1(I)$ механизм.

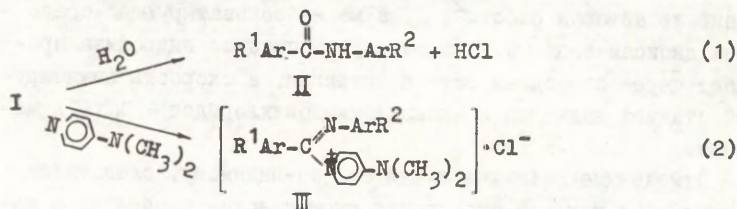
Отмеченные различия являются, по-видимому, следствием неодинаковых условий проведения кинетических измерений в цитируемых работах. Действительно, гидролиз диарилимиidoилхлоридов в² проводился при постоянстве ионной силы раствора, создаваемой перхлоратом натрия, в то время как сольволиз этих же субстратов в¹ осуществлялся без добавок соли. Известно, что перхлоратные соли существенно влияют на скорость S_N1 процессов у насыщенного атома углерода³. Не исключено, что в случае гидролиза имиidoилхлоридов перхлорат натрия изменяет не только реакционноспособную форму субстрата, но и скорость лимитирующую стадию. Однако этот вопрос в указанных работах специально не изучался.

С целью детализации механизма в настоящей работе изучены кинетика и влияние солей на скорость гидролиза N-арилбензимиidoилхлоридов $R^1ArC(Cl)=NArR^2$ (I, $R^1 = H$, $R^2 = 4-CH_3$, а; H, б; 4-Cl, в; 3-Br, г) в смеси диоксан-вода (9:1 по объему) при 25° С.

^{ж)} В связи с плохой растворимостью и чрезвычайно высокими скоростями гидролиза имиidoилхлоридов в воде реакцию изучали, как правило, в водно-органических смесях (диоксан², ацетон¹) с большим содержанием органической компоненты.

Для сравнения была исследована и кинетика реакции имидохлоридов Iб, Iг с 4-*N,N*-диметиламинопиридином в этих же условиях.

В ходе гидролиза соединений Iа-г образуются соответствующие амиды II^{1, 2}, аминолиз Iб, Iг приводит к имидоилпиридиновым солям III (ср.⁴), которые, как было показано ранее⁵, довольно устойчивы к гидролизу:



Анализ УФ спектров реакционных смесей показывает, что при концентрациях 4-*N,N*-диметиламинопиридина, превышающих $8 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, наряду с накоплением II происходит и образование имидоилпиридиновых солей III. При этом соль IIIб даже при очень больших избытках третичного амина практически не гидролизуются за время эксперимента. В этих же условиях соль IIIг частично подвержена гидролизу, причем скорость его возрастает с увеличением концентрации пиридинового основания. В присутствии перхлората натрия за время кинетических измерений расхождение продукта IIIг за счет последующего сольволиза не происходит. Уменьшение скорости гидролиза под действием вводимого в систему перхлората хорошо согласуется с ранее полученными данными⁵ по кинетике щелочного гидролиза имидоилпиридиновых солей III, стабилизированных различными анионами, в том числе перхлорат-ионом, в среде диоксан-вода (I:I).

За скоростью процесса (I) в отсутствие 4-*N,N*-диметиламинопиридина следили по накоплению амида II при 285 нм в условиях псевдомономолекулярности $[\text{H}_2\text{O}] \approx 5.6$ моль·л⁻¹; $[\text{I}] \approx 10^{-5}$ моль·л⁻¹. Этому процессу отвечает константа скорости псевдопервого порядка k^{I} (см. ниже). В присутствии 4-*N,N*-диметиламинопиридина H_2O за скоростью следили по образованию соли III при 345 нм в условиях: $[\text{H}_2\text{O}] \approx 5.6$ моль·л⁻¹ > $[\text{R}_3\text{N}] \gg [\text{I}] \approx 10^{-5}$ моль·л⁻¹. В этом случае (ср.⁶) константа

скорости псевдопервого порядка, обозначаемая в дальнейшем $k_{R_3N}^I$, отражает общий расход субстрата I и выражается уравнением (3):

$$k_{R_3N}^I = k_{H_2O}^I + k_{R_3N}^{II}[R_3N] \quad (3)$$

Зависимость (3) хорошо соблюдается для изученных в настоящей работе субстратов Ib, Ig, отсекаемые отрезки $k_{H_2O}^I$ в пределах ошибок эксперимента совпадают с величинами $k_{H_2O}^I$ полученными в отсутствие амина по накоплению амида II.

Константы $k_{R_3N}^{II}$ отвечают формально бимолекулярному взаимодействию I с 4-N,N-диметиламинопиридином *).

Константы скорости псевдопервого порядка $k_{H_2O}^I$ и $k_{R_3N}^I$ рассчитывали по формуле (4):

$$k_{H_2O}^I = \frac{1}{t} \ln \frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D_t} \quad (4)$$

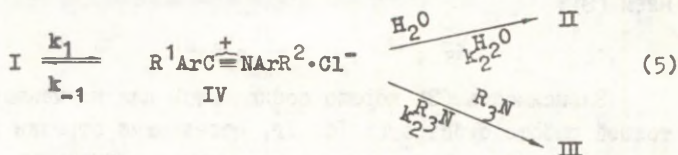
Для реакции Ig в присутствии 4-N,N-диметиламинопиридина и в отсутствие перхлората натрия величины $k_{R_3N}^I$ находили по методу Гутенгейма (см. 6).

Кинетика и механизм реакций в отсутствие перхлората натрия

Особенности кинетики. Без добавок электролита ($NaClO_4$) константы скорости сольволиза $k_{H_2O}^I$ и совместного сольволиза и аминолиза $k_{R_3N}^I$ имидоилхлоридов I остаются постоянными по ходу процесса и не зависят ни от начальной концентрации субстрата, ни от вводимых в реакцию смесь хлоридных солей ($NaCl$, $N(C_2H_5)_4Cl$) и 18-краун-6 (табл. I, 2). Замедляющего действия хлорида натрия не наблюдается и при добавлении краун-эфира (табл. I). Таким образом, в рассматриваемых процессах эффекта одноименного аниона не обнаружено. В рамках предлагаемого в 1,2 механизма с предварительной ионизацией субстрата [схема (5)] это означает, что вклад в общую скорость реакции свобод-

*) В принципе, они могут быть несколько завышены на величину $k_{осн}[H_2O]$, где $k_{осн}$ ($л^2 \text{моль}^{-2} \text{с}^{-1}$) - константа скорости основного катализа 4-N,N-диметиламинопиридином гидролиза субстратов I. Однако установить это не представляется возможным. В дальнейшем анализ величин $k_{R_3N}^{II}$ нами не проводился.

ного катиона нитрилия пренебрежимо мал. Процессы гидролиза и аминолиза, скорее всего, протекают через ионную пару IV:



Данное предположение подтверждается, в частности, кинетикой образования имидоилпиридиновых солей IIб, IIг.

Применение условия стационарности к схеме (5) позволяет получить выражение (6) для наблюдаемой константы скорости псевдопервого порядка процесса аминолиза $k_{\text{R}_3\text{N}}^{\text{I}}$:

$$k_{\text{R}_3\text{N}}^{\text{I}} = \frac{k_1 k_2^{\text{R}_3\text{N}} [\text{R}_3\text{N}]}{k_{-1} + k_2^{\text{R}_3\text{N}} [\text{R}_3\text{N}]} + \frac{k_1 k_2^{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1} + k_2^{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]} \quad (6)$$

Как уже отмечалось, зависимости " $k_{\text{R}_3\text{N}}^{\text{I}} - [\text{R}_3\text{N}]$ " для реакции с участием соединений Iб, Iг имеют линейный характер в изученном диапазоне концентраций 4-N,N-диметиламинопиридина. Следовательно, в условиях эксперимента выполняется неравенство $k_{-1} > k_2^{\text{R}_3\text{N}} [\text{R}_3\text{N}]$. Этот факт позволяет утверждать, что для реакции образования имидоилпиридиновых солей скорость лимитирующей стадией в схеме (5) является атака пиридинового основания на ионно-парный интермедиат IV ($k_2^{\text{R}_3\text{N}}$). Такой вывод вполне справедлив и для процесса гидролиза имидоилхлоридов Ia-г. Действительно, факт параллельно протекающего (в ряде случаев преимущественного) образования солей IIб, IIг в смеси диоксан-вода (9:1) связан с выполнением соотношения $k_2^{\text{R}_3\text{N}} [\text{R}_3\text{N}] > k_2^{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]$. И таким образом, соблюдение неравенства $k_{-1} > k_2^{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]$ для процесса сольволиза не вызывает сомнения, т.е. скорость его также определяется стадией атаки воды на нитрилий-катионную ионную пару IV. Следовательно, выражение для $k_{\text{R}_3\text{N}}^{\text{I}}$ приобретает вид (7):

$$k_{\text{R}_3\text{N}}^{\text{I}} = \frac{k_1 k_2^{\text{R}_3\text{N}}}{k_{-1}} [\text{R}_3\text{N}] + \frac{k_1 k_2^{\text{H}_2\text{O}}}{k_{-1}} [\text{H}_2\text{O}] \quad (7)$$

Таблица I

Константы скорости псевдопервого порядка $k_{H_2O}^I$ нейтрального гидролиза N-арилбензимидазохлоридов $C_6H_5C(Cl)=NC_6H_4R$ (I) в смеси диоксан-вода (9:1 по объему), 25° C

R	$[I] \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹	$[N(C_2H_5)_4] \cdot 10^3$, моль·л ⁻¹	$[NaCl] \cdot 10^3$, моль·л ⁻¹	$[18\text{-краун-6}] \cdot 10^2$, моль·л ⁻¹	$k_{H_2O}^I \cdot 10^3$, с ⁻¹
I	2	3	4	5	6
4-CH ₃	4.9	-	-	-	3.91
	5.1	-	-	-	3.97
	6.1	-	-	-	3.88
	9.8	-	-	-	3.87
	9.8	-	-	-	4.05
$k_{H_2O}^I = (3.94 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$					
H	0.9	-	-	-	1.47
	1.8	-	-	-	1.51
	2.7	-	-	-	1.54
	2.7	-	0.686	-	1.41
	2.7	-	1.03	-	1.35
	2.7	-	1.72	-	1.43
	4.2	-	-	-	1.55
	4.2	1.63	-	-	1.44
	4.2	4.07	-	-	1.53
	4.2	8.14	-	-	1.44
	5.0	-	-	-	1.50
	6.1	-	-	1.81	1.43
	6.1	-	-	3.63	1.49
	6.6	-	-	1.81	1.44
$k_{H_2O}^I = (1.51 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$ ж)					
4-Cl	3.8	-	-	-	0.330
	3.8	-	-	-	0.310
	7.6	-	-	-	0.340
	7.7	-	-	-	0.371
$k_{H_2O}^I = (3.36 \pm 0.31) \cdot 10^{-4}$					

Таблица I (продолжение)

I	2	3	4	5	6
3-Br	4.2	-	-	-	0.145
	4.2	2.04	-	-	0.149
	4.2	1.02	-	-	0.147
	4.2	-	-	-	0.148
	5.2	-	-	-	0.154
	5.4	-	-	-	0.153
	5.5	-	5.0	-	0.147
	5.5	-	5.0	1.02	0.151
	5.5	-	5.0	2.03	0.146
	5.5	-	5.0	3.05	0.148
	5.9	-	-	-	0.156

$$k_{H_2O}^I = (1.52 \pm 0.05) \cdot 10^{-4} \text{ ж}$$

ж)

Средние значения из опытов без добавок солей.

Таблица 2

Константы скорости псевдопервого $k_{R_3N}^I$ и второго $k_{R_3N}^{II}$ порядков реакции N-арилбензимидаилхлоридов $C_6H_5C(Cl)=NC_6H_4R$ (I) с 4-N,N-диметиламинопиридином в смеси диоксан-вода (9:1 по объему), 25° C

R	[18-краун-6] · 10 ² , моль · л ⁻¹	[NaCl] · 10 ³ , моль · л ⁻¹	[N(C ₂ H ₅) ₄ Cl] · 10 ³ , моль · л ⁻¹	[R ₃ N] · 10 ² , моль · л ⁻¹	$k_{R_3N}^I \cdot 10^3$, с ⁻¹
I	2	3	4	5	6
H	-	-	-	1.71	4.95
	-	-	-	2.05	5.41
	-	0.686	-	2.05	5.49
	-	1.03	-	2.05	5.56
	-	1.73	-	2.05	5.56
	-	-	-	2.19	5.47
	-	-	-	2.82	6.77
	-	-	-	4.13	9.02
	-	-	-	6.29	12.6
	-	-	-	8.25	16.4
	-	-	-	12.8	24.0
	-	-	-	26.3	43.6

Таблица 2 (продолжение)

I	2	3	4	5	6
H	-	-	2.75 5.50	1.71 1.71	5.34 5.31
$k_{R_3N}^{II} = (15.9 \pm 0.3) \cdot 10^2 \text{ л.моль}^{-1}\text{с}^{-1} \text{ж)}$					
3-Br	-	-	-	0.892	0.170
				1.08	0.185
	2.75	-	-	1.08	0.190
	8.25	-	-	1.08	0.172
	13.8	-	-	1.08	0.199
	55.0	-	-	1.08	0.199
	-	-	-	1.78	0.269
	-	-	-	2.23	0.326
	-	-	-	3.37	0.484
	-	-	2.75	3.37	0.492
	-	-	5.50	3.37	0.492
	-	-	-	5.01	0.606
	-	-	-	6.48	0.751
	-	-	-	7.85	0.950
	-	-	-	10.1	1.18
	-	-	-	11.8	1.43
	-	-	-	13.4	1.58
$k_{R_3N}^{II} = (1.12 \pm 0.02) \cdot 10^2 \text{ л.моль}^{-1}\text{с}^{-1} \text{ж)}$					

ж) Рассчитано из опытов без добавок солей и краун-эфира

Доказательства S_N2 (IP) механизма. Хотя изложенные выше данные по кинетике процессов гидролиза и аминолиза имидаил-хлоридов Ia-г и факт отсутствия влияния хлоридных солей на их скорость согласуются с S_N2 (IP) механизмом, однако, эти результаты не противоречат и согласованному механизму бимолекулярного замещения, в соответствии с которым атака нуклеофильных агентов может осуществляться на ковалентный субстрат I, а не на ионную пару IV [S_N2 (S) процесс]. Исключить

альтернативу позволяют данные по влиянию заместителей в молекуле имидоилхлорида на скорость реакций, что наглядно было продемонстрировано на примере процессов аминолита аналогичных субстратов в хлористом метиле⁷.

Для константы скорости гидролиза ($k_{H_2O}^I$) имидоилхлоридов Ia-г хорошо выполняется зависимость Гаммета (8):

$$\lg k_{H_2O}^I = - (2.81 \pm 0.02) - (2.61 \pm 0.08) \rho_{R2} \quad (8)$$

$N = 4; s_0 = 3.42 \cdot 10^{-2}; r = 0.999$

Отрицательная и довольно высокая величина ρ_{R2} , равная -2.61 для исследуемой реакции, является веским доводом в пользу ионно-парного пути, представленного схемой (5). Она близка к полученному ранее в работе² параметру ρ_{R2} , равному -2.75 для этой же реакционной серии в присутствии 0.01 M NaClO₄ и значению ρ_{R2} , равному -2.3 для процесса аминолита соединений I в хлористом метиле, в случае которого также постулируется S_N2 (IP) механизм. Следует особо подчеркнуть, что для S_N2 (S) процессов с участием имидоилхлоридов I в апротонных средах параметры ρ_{R2} отличаются от полученного нами не только по абсолютной величине, но и по знаку. Так, для бимолекулярного взаимодействия N-арилбенз-имидоилхлоридов I с 4-N,N-диметиламинопиридином в хлористом метиле $\rho_{R2} = +2.3$ ⁷, а в ацетонитриле $\rho_{R2} = +1.77$ ⁴.

В то же время, полученное в настоящей работе значение ρ_{R2} заметно отличается и от аналогичного параметра для процесса ионизации (k_1) соединений I в ацетонитриле ($\rho_{R2} = -5.0$ ⁴). Это вполне понятно, поскольку в случае S_N2 (IP) механизма [схема (5), кинетическое уравнение (7)] величина ρ_{R2} является сложной и отражает чувствительность к индукционному влиянию заместителей не только стадии ионизации субстрата (k_1), но и последующих стадий превращения ионной пары (k_{-1} , k_2):

$$\rho_{R2} = \rho_I + \rho_2 - \rho_{-I} \quad (9)$$

Ионно-парному механизму исследуемых реакций не противоречат и данные по селективности процесса относительно рассматриваемых нуклеофилов - воды и 4-N,N-диметиламинопиридина. Если допустить, что для реакций гидролиза так же, как и для аминолита, характерен первый порядок по нуклеофилу, то из

наблюдаемых констант скорости, представленных в табл. I, 2, с учетом концентрации воды в смеси (5.6 моль·л⁻¹), а также уравнения скорости (7) для субстратов Iб, Iг, величины селективности S соответственно равны:

$$S_{\text{Iб}} = \frac{k_2^{R_3N}}{k_2^{H_2O}} = 589 \pm 27$$

$$S_{\text{Iг}} = \frac{k_2^{R_3N}}{k_2^{H_2O}} = 415 \pm 21$$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что стадия превращения интермедиатов IV в конечные продукты весьма чувствительна к природе атакующего нуклеофила. При увеличении стабильности нитрилий-катиона несколько возрастает и реакционная селективность ионной пары: IVг < IVб. Однако, является ли это общей тенденцией для всех субстратов типа I, сказать пока трудно.

Кинетика и механизм реакций в присутствии перхлората натрия

Кинетические закономерности. Добавление в реакционную смесь перхлората натрия приводит к заметному увеличению скорости гидролиза и аминоллиза имидоилхлоридов I. В присутствии соли и при соотношении реагентов $[H_2O] > [R_3N] > [I] \approx 10^{-5}$ моль·л⁻¹ рассчитанные по уравнению (4) константы скорости псевдопервого порядка процессов гидролиза ($k_{H_2O}^C$) и аминоллиза ($k_{R_3N}^C$) остаются постоянными по ходу реакции, их значения приведены в табл. 3, 4.

Как следует из данных табл. 3, 4, при фиксированной концентрации перхлората натрия скорости накопления как амида II, так и соли III в случае субстратов Iб, Iг весьма близки и не зависят от концентрации 4-N,N-диметиламинопиридина в растворе. Таким образом, в присутствии перхлората натрия скорость лимитирующей стадией обоих рассматриваемых процессов не может быть атака нуклеофильных реагентов на нитрилий-катионную ионную пару, как это имело место в отсутствие соли.

Таблица 3

Влияние 18-краун-6 и солей на скорость гидролиза
N-арилбензимидаилхлоридов $C_6H_5C(Cl)=NC_6H_4R$ (I) в смеси
диоксан-вода (9:1 по объему), 25° C

R	[18-краун-6] $10^3, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$[NaClO_4] \cdot 10^3,$ $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$[NaCl] \cdot 10^3,$ $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$k_{H_2O}^c \cdot 10^4,$ с^{-1}	$(k_{H_2O}^c - k_{H_2O}^I)$ с^{-1}
I	2	3	4	5	6
H	-	1.04	-	123	108
	-	1.11	-	174	159
	-	2.50	-	340	325
18.I	2.50	-	-	159	144
	-	3.32	-	423	408
	-	4.00	-	515	500
	-	5.32	-	657	642
18.I	5.32	-	-	253	238
$k_c = (12.1 \pm 0.5) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$					
3-Br	-	0.992	-	6.42	4.91
	6.51	0.992	-	1.45	~0
	12.2	0.992	-	1.54	~0
	27.1	0.992	-	1.53	~0
	-	2.24	-	13.5	12.0
	-	3.11	-	16.1	14.6
	-	3.35	-	19.4	17.9
	-	4.11	-	22.8	21.3
	-	5.00	-	28.6	27.1
	-	5.00	0.200	18.0	16.5
	-	5.00	0.380	13.4	11.9
	-	5.00	0.750	10.0	8.50
	-	5.00	1.00	8.53	7.02
	-	5.00	1.25	7.38	5.87
	-	5.00	2.10	4.95	3.44
	-	5.00	2.50	4.50	2.99
	-	5.00	3.75	3.08	1.57
	-	5.00	4.50	2.82	1.31

Таблица 3 (продолжение)

I	2	3	4	5	6
3-Br	-	5.00	5.00	3.06	1.55
	-	5.59	-	29.3	27.8
	-	7.06	-	35.8	34.3
	-	10.0	-	51.1	49.6
	-	10.0	-	51.7	50.2
$k_c = (4.93 \pm 0.11) \cdot 10^{-1} \text{ л.моль}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ и)}$					

ж) Рассчитано из опытов без добавок хлорида натрия и краун-эфира.

Таблица 4

Влияние 18-краун-6 и перхлората натрия на скорость аминолита N-арилбензимидазилхлоридов $C_6H_5C(Cl)=NC_6H_4R$ (I) в смеси диоксан-вода (9:1 по объему), 25° С

R	[18-краун-6] · 10 ³ , моль · л ⁻¹	[NaClO ₄] · 10 ³ , моль · л ⁻¹	[R ₃ N] · 10 ² , моль · л ⁻¹	$k_{R_3N}^c \cdot 10^4$, с ⁻¹	$(k_{R_3N}^c - k_{R_3N}^I) \cdot 10^4$, с ⁻¹
I	2	3	4	5	6
H	-	0.223	0.848	69.7	41.1
	-	0.223	1.07	73.9	41.8
	-	0.223	1.48	80.7	42.1
	-	0.446	1.07	109	76.9
	-	0.670	1.07	152	120
	-	1.04	0.982	207	176
	-	1.04	1.74	223	188
	-	1.04	3.05	246	182
	-	1.12	1.07	220	187
	-	1.79	1.07	355	322
	-	2.23	1.07	424	392
	-	3.35	1.07	607	575
$k_c = (17.2 \pm 0.2) \text{ л.моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$					
3-Br	-	0.75	1.78	5.91	2.41
	-	1.86	1.78	11.9	8.40

Таблица 4 (продолжение)

I	2	3	4	5	6
3-Br	-	3.73	1.78	20.8	17.3
-	-	4.10	0.69	23.0	20.7
-	-	4.10	0.81	23.9	21.5
-	-	4.10	1.01	25.1	22.4
-	-	4.10	1.78	23.9	20.4
-	-	5.59	1.78	30.9	27.4
-	-	7.45	1.78	41.1	37.6
-	-	10.0	1.01	55.0	51.5
-	-	10.0	2.50	56.8	52.5
-	-	10.0	5.34	58.2	51.5
-	-	10.0	8.00	61.2	50.7
-	-	1.49	1.08	10.9	8.17
0.69	1.49	1.08	9.23	6.50	
1.38	1.49	1.08	8.23	5.50	
2.75	1.49	1.08	6.88	4.15	
8.26	1.49	1.08	6.34	3.61	
27.5	1.49	1.08	6.19	3.46	
41.3	1.49	1.08	5.93	3.20	
$k_c = (5.23 \pm 0.08) \cdot 10^{-1} \text{ л.моль}^{-1} \text{с}^{-1} \text{ ж)}$					

ж) Рассчитано из опытов без добавок краун-эфира.

Зависимости $k_{R_3N}^c - [NaClO_4]^n$ и $k_{H_2O}^c - [NaClO_4]^n$ являются линейными в изученном диапазоне изменения концентрации соли, что, с одной стороны, свидетельствует об отсутствии особого солевого эффекта, связанного с различным действием соли на контактную и сольватно-разделенную ионные пары⁸⁾; а с другой стороны, - о близкой активности различных форм соли - ионных пар и свободных катионов в исследуемых реакциях.

Таким образом, в присутствии перхлората натрия скорость реакций (I, 2) может быть описана уравнениями (10, 11), где $k_{H_2O}^I$ и $k_{R_3N}^I$ - эффективные константы скорости в отсутствие соли, а k_c (л.моль⁻¹с⁻¹) - каталитическая константа скорости, обусловленная действием молекулы соли.

$$k_{R_3N}^C = k_{R_3N}^I + k_C [NaClO_4] \quad (I0)$$

$$k_{H_2O}^C = k_{H_2O}^I + k_C [NaClO_4] \quad (II)$$

Величины k_C (табл. 3, 4) для реакций гидролиза и аминолиза имидаилхлоридов Iб, Iг весьма близки между собой.

Из представленных в табл. I, 2 данных видно, что добавление I8-краун-6 (до концентрации 0.05 моль·л⁻¹) мало сказывается на скорости исследованных процессов. В то же время краун-эфир существенным образом снижает ускоряющий эффект перхлоратной соли вплоть до полного его подавления в случае реакции гидролиза. Выше уже отмечалось, что хлорид натрия как в отсутствие, так и в присутствии краун-эфира не влияет ни на скорость гидролиза, ни на скорость аминолита (табл. I, 2). Однако при фиксированной концентрации перхлората натрия хлорид последнего оказывает заметное замедляющее действие (табл. 4).

О механизме действия соли

Влияние перхлората натрия на скорость исследуемых реакций следует отнести к проявлению не обычного, а специфического солевого эффекта, поскольку другие соли (NaCl, $N(C_2H_5)_4Cl$) в этих же условиях практически индифферентны. Специфика действия его находит проявление в: а) изменении порядка реакции по нуклеофильному реагенту (изменение скорость определяющей стадии); б) участии катиона соли в переходном состоянии скорость лимитирующей стадии; в) появлении на координате реакции новой реакционноспособной нитрилий-катионной формы субстрата.

Первый вывод не вызывает сомнения, поскольку экспериментально подтвержден фактом отсутствия зависимости константы скорости k_C от концентрации нуклеофила (третичного амина) и от его природы.

Второй вывод вытекает из данных по влиянию I8-краун-6 на активность перхлората натрия, которая при достаточной концентрации I8-краун-6 в реакционной смеси исчезает совсем.

Эти результаты позволяют исключить из рассмотрения ионно-парный путь реакции с лимитирующей скоростью стадией превращения контактной ионной пары в сольватно-разделенную (ср.⁹), в котором ускоряющее действие соли было бы связано с простым обменом хлорид-иона в ионной паре IV на перхлорат-анион без включения содействия со стороны катиона натрия. Действительно, если бы только такой эффект был ответственен за эффект перхлората натрия, то увеличение концентрации аниона при добавлении к соли краун-эфира приводило бы к увеличению скорости или, по меньшей мере, не изменяло бы её. На самом деле наблюдается обратный эффект.

Из наблюдения линейных зависимостей (IO, II) для реакций гидролиза и аминолиза имидоилхлоридов I вытекает, что активности как свободных катионов соли, так и её ионных пар^{*)} весьма близки. Следовательно, в переходном состоянии скорость лимитирующей стадии могут участвовать как сам катион соли, так и его ионная пара. Очевидно, роль катиона металла заключается в электрофильном содействии гетеролизу связи C-Cl в молекуле имидоилхлорида, причем в ходе процесса ионизации и последующих превращений в системе образуется более реакционноспособная по сравнению с интермедиатом IV нитрилий-катионная форма субстрата. Ею может быть свободный катион нитрилия.

В пользу появления на координате реакции свободного нитрилий-катиона свидетельствует факт существенного ингибирующего действия хлорида натрия на фоне перхлоратной соли. При этом характер зависимости $k_{H_2O}^c - [NaCl]$ для исследуемой реакции гидролиза аналогичен таковому для процесса аминолиза имидоилхлоридов в ацетонитриле в присутствии $NaCl$ ⁴, в случае которого замедляющее действие соли связано с внешним возвратом свободного катиона нитрилия в ионную пару

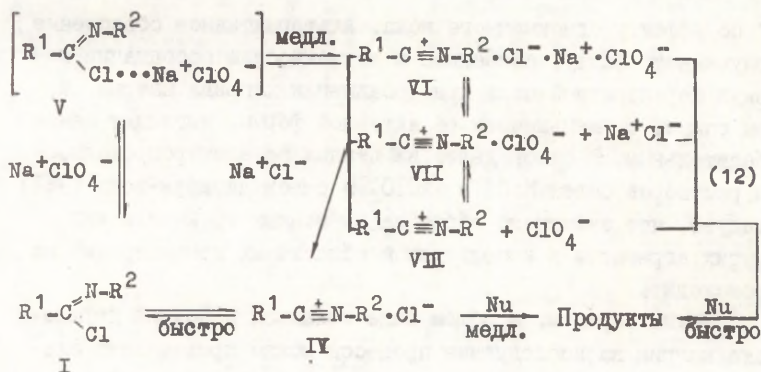
^{*)} Данные по состоянию солей NaX ($X = Cl, Br, ClO_4$) в смеси диоксан-вода (9:1) ($\epsilon = 5.75$) будут опубликованы нами в ближайшее время.

IV по эффекту одноименного иона. Альтернативное объяснение полученному факту, связанное с возможностью ассоциации молекул перхлоратной соли при добавлении хлорида натрия и, тем самым, с уменьшением её активной формы, выглядит менее убедительным. В самом деле, из данных по электропроводности растворов солей NaCl и NaClO_4 в смеси диоксан-вода (9:1) следует, что заметного образования ионных тройников или других агрегатов в используемой области их концентраций не происходит.

Таким образом, в общем виде механизм действия перхлората натрия на исследуемые процессы можно представить схемой (I2). В соответствии с ней вначале соль образует с имидаилхлоридом в быстрой обратимой стадии комплекс V, который медленно превращается через соответствующие агрегаты VI, VII в свободный катион нитрилия VIII. Образование из VI-VIII конечных продуктов под действием нуклеофильных агентов, как и взаимный переход из VI в VIII происходит в быстрых, не лимитирующих скорость стадиях. Кроме отмеченной уже роли катиона соли в ускорении процесса ионизации имидаилхлорида, особенность схемы (I2) состоит в том, что внешний возврат катиона VIII в ионную пару VII под действием перхлорат-иона практически не имеет места. В то же время, такой возврат является преобладающим в случае хлорид-иона, т.е. процесс диссоциации IV до свободного катиона в отсутствие перхлората натрия протекать не может.

Из изложенного выше следует, что перхлорат натрия выполняет в исследуемых реакциях двойственную роль. С одной стороны, он способствует ионизации имидаилхлорида за счет электрофильного содействия со стороны катиона (лимитирующая скорость стадия), с другой, - исключает возможность возврата в ионную пару и, соответственно, в ковалентный перхлоратный субстрат, который, очевидно, в реальности не существует. Таким образом, полученные нами данные могут служить наглядной иллюстрацией перехода от $\text{S}_{\text{N}}2$ (IP) механизма к $\text{Na}^+\text{ClO}_4^- \cdot \text{S}_{\text{N}}1$ механизму в ряду имидаилгалогенидов.

В свете представленных здесь результатов становятся понятными и имеющиеся в литературе данные ^{1, 2}. Действи-



тельно, вполне справедлив вывод авторов¹ о том, что гидролиз имидоилхлоридов протекает по S_N2 (IP) механизму, поскольку эксперимент осуществлялся в условиях отсутствия солевых добавок. В то же время, правы и авторы работы², считая, что гидролиз диарилимидоилхлоридов в условиях постоянства ионной силы, поддерживаемой перхлоратом натрия, протекает по S_N1 механизму. Таким образом, с учетом того, что перхлорат натрия может изменять скорость лимитирующую стадию, снимаются возникающие, на первый взгляд, противоречия в интерпретации результатов работ¹ и².

Экспериментальная часть

N-Арилбензимидоилхлориды синтезировали из соответствующих амидов и очищали двойной перегонкой в вакууме. Перхлорат и хлорид натрия квалификации "хч" использовали без дополнительной очистки. Хлорид тетраэтиламмония "ч" переосаждали эфиром из раствора в хлористом метиле. Перед использованием соли высушивали в вакууме (0.1 мм рт. ст.). 4-N,N-Диметиламинопиридин получали по известной методике [8] и дважды возгоняли в вакууме. Диоксан очищали обычным способом [9]. Бидистиллированную воду дегазировали кипячением в течение двух часов. Объемная смесь диоксан-вода (9:1) готовилась при 20° С, pH такой смеси 7.15.

Растворы солей и реагентов готовились по навеске.

Методика кинетических измерений была обычной. К термостатированному в кювете рабочему раствору объемом 2.5 мл строго дозировалось 0.02 мл раствора имидохлорида в толуоле известной концентрации ($\sim 10^{-3}$ моль.л⁻¹). Смесь перемешивалась, и кювета вносилась в термостатированную ячейку спектрофотометра СФ-46. Погрешность в определении констант из единичного опыта по формуле (3) не превышала 2%.

Литература

1. J.Ugi, F.Beck, U.Fetzer, Chem. Ber., 95, 126 (1962).
2. A.F.Negarty, J.D.Cronin, F.L.Scott, J.Chem.Soc. Perkin II, 5, 429 (1975).
3. К.Ингольд. Теоретические основы органической химии. "Мир", М., 1973, с. 400-419.
4. Л.М.Литвиненко, Л.П.Дрижд, Е.Н.Крючкова, В.А.Савёлова, Укр. хим. журн., 51, 965 (1985).
5. А.П.Прудченко, Л.П.Дрижд, В.А.Савёлова, ЖОрХ, 23, 821 (1987).
6. В.Дженкс. Катализ в химии и энзимологии. "Мир", М., 1972, с. 425.
7. Л.М.Литвиненко, Л.П.Дрижд, Е.Н.Крючкова, В.А.Савёлова, А.А.Яковец, Укр. хим. журн., 51, 1057 (1985).
8. Э.А.Пономарева, П.В.Тарасенко, А.Г.Юрченко, Г.Ф.Дворко, ЖОрХ, 19, 548 (1983).
9. S.Winstein, P.E.Klinedinst, C.C.Robinson, J.Amer.Chem.Soc., 83, 885 (1961).

УДК: 541.127+547.833.220

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ s_N1 С ПОМОЩЬЮ ВЕРДАЗИЛОВ.

УИИ.* КИНЕТИКА ГЕТЕРОЛИЗА Ph_2CHBr В ЦИКЛОГЕКСАНОНЕ И АЦЕТОФЕНОНЕ. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПЕРХЛОРАТА

Т.Л.Первишко, Э.А.Пономарева, Г.Ф.Дворко

Киевский политехнический институт, кафедра органической химии и технологии органических веществ,
252056, г. Киев

Поступило 29 июня 1987 г.

Изучена кинетика гетеролиза Ph_2CHBr в ацетофеноне и циклогексаноне, $v = k[Ph_2CHBr]$. Добавки $LiClO_4$ линейно повышают скорость реакции, галогениды снижают ее. Рассмотрен механизм каталитического эффекта перхлората.

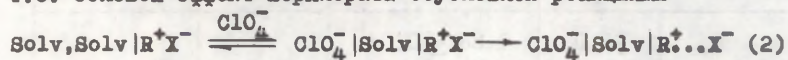
В предыдущих сообщениях этой серии^{I-6} приведены данные по кинетике и механизму гетеролиза Ph_2CHBr в $MeCN$, $PhCN$, $PhNO_2$, 1,2-дихлорэтано, пропиленкарбонате и ацетоне. Во всех растворителях, кроме ацетона⁶, проявляется особый солевой эффект перхлората — на кривой зависимости константы скорости реакций от концентрации соли наблюдается резкий излом: на первом участке константа скорости сравнительно сильно возрастает с увеличением концентрации перхлората, а затем наблюдается более пологая зависимость. В растворе ацетона такой излом отсутствует, константа скорости реакции возрастает линейно с увеличением концентрации перхлората. Этот солевой эффект описывается уравнением Уинштейна (I)⁷

$$k_s = k (1 + b[M^+ClO_4^-]), \quad (I)$$

* Сообщение VII см. в^I

где k_s и k — константы скорости реакции в присутствии соли и без нее, b — параметр, отражающий эффективность действия добавки. Особый солевой эффект можно охарактеризовать двумя значениями параметра $b^{1,3-6}$. Проявление особого солевого эффекта было объяснено каталитическим влиянием аниона перхлората на стадии разделения заряда в контактной ионной паре путем образования анионного тройника $ClO_4^- | solv | R^+ X^-$ ^{3,6}. Раньше мы предполагали, что результатом этого процесса является образование сольватно-разделенной ионной пары $^{1-6}$, теперь мы считаем, что ClO_4^- катализирует образование пространственно-разделенной ионной пары $^{8-10}$ в ходе перемещения нуклеофила контактной ионной пары в дефект структуры растворителя, например, полость. Сольватно-разделенная ионная пара образуется в последующей быстрой стадии.

Особый солевой эффект представляет собой пример нуклеофильного катализа. Данненберг^{11,12} также объясняет особый солевой эффект каталитическим действием ClO_4^- , при этом он предполагает, что перхлорат-анион замещает молекулу растворителя, сольватирующую с тыла ковалентный субстрат. Мы считаем, что это замещение происходит в контактной ионной паре, т.е. солевой эффект перхлората обусловлен реакциями



При образовании ионного тройника замещается молекула растворителя во второй сольватной оболочке, так как ClO_4^- не способен к образованию контактной ионной пары с таким устойчивым карбокатионом, как Ph_2OH^+ .

Отсутствие проявления особого солевого эффекта в растворе ацетона можно объяснить тем, что равновесие (2) в этом растворителе сдвинуто влево, тогда как реализация особого солевого эффекта требует почти полного превращения контактной ионной пары в анионный тройник. Дело в том, что ацетон может образовывать устойчивые сольваты с зарождающимся карбокатионом¹³ за счет группы $C=O$. Для обоснования этого предположения мы решили исследовать кинетику гетеролиза Ph_2CNBr в других кетонах ($PhCOMe$, циклогексанон) и изучить влияние перхлората на скорость этих реакций.

Кинетические опыты проводили как раньше^{I-6} в присутствии трифенилвердазила в качестве внутреннего индикатора. Концентрация субстрата в опытах была 0,15-0,05 моль/л, вердазила - $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Реакцию проводили до 20-50 % распада индикатора, степень превращения субстрата была 0,05-0,01 %. Во всех случаях, с добавками солей и без них, скорость реакции удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка.

$$v = k [\text{Ph}_2\text{CNBr}] .$$

Концентрация вердазила не влияет на скорость реакции. Следовательно, как и в других растворителях^{I-6}, вердазил вступает в реакцию после скоростьлимитирующей стадии.

Результаты кинетических опытов приведены в табл. I.

Таблица I

Кинетика гетеролиза Ph_2CNBr в циклогексаноне и ацетонфеноне в присутствии Va^*

Растворитель	Температура, °C	$k \cdot 10^8$, с ⁻¹ а)	$\Delta H^\ddagger$, кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К
Циклогексанон	25,0	$1,86 \pm 0,04$	85 ± 1	-109 ± 3
	30,5	$3,44 \pm 0,17$		
	35,0	$6,24 \pm 0,04$		
	40,5	$11,0 \pm 0,2$		
	44,5	$15,6 \pm 1,4$		
PhCOMe	25,0	$6,00 \pm 0,05$	72 ± 1	-123 ± 5
	30,5	$10,6 \pm 0,1$		
	35,2	$15,8 \pm 0,1$		
	40,5	$25,8 \pm 0,1$		
	45,3	$41,6 \pm 0,4$		
Me_2CO	25,0	$15,1^{б)}$	$66^{б)}$	$-155^{б)}$

а) Среднее из 2-4 определений.

б) Взято из работы⁶.

В последней строчке табл. I даны кинетические параметры гетеролиза Ph_2CNBr в ацетоне⁶. В ряду растворителей циклогексанон-ацетофенон-ацетон скорость реакции возрастает почти на порядок. Это обусловлено снижением величины $\Delta H^\ddagger$, которое компенсирует снижение в этом же ряду растворителей величины $\Delta S^\ddagger$.

В табл. 2 показано влияние солей на скорость гетеролиза Ph_2CNBr в ацетофеноне и циклогексаноне.

Таблица 2

Влияние добавок солей на скорость гетеролиза Ph_2CNBr в циклогексаноне и PhCOMe , 25°C

Растворитель	Соль; $\text{с} \cdot 10^2$, моль/л	$k \cdot 10^8$, с^{-1}
PhCOMe	LiClO_4 ; 0,988	$10,9 \pm 0,1$
	LiClO_4 ; 1,42	$13,9 \pm 0,2$
	LiClO_4 ; 2,63	$19,8 \pm 0,1$
	LiClO_4 ; 2,62	$19,8 \pm 0,2$
	LiClO_4 ; 3,66	$23,1 \pm 0,1$
	LiClO_4 ; 5,25	$29,6 \pm 0,1$
	$\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$; 0,145	$2,90 \pm 0,06$
Циклогексанон	LiClO_4 ; 1,01	$2,24 \pm 0,01$
	LiClO_4 ; 2,38	$2,58 \pm 0,12$
	LiClO_4 ; 2,55	$2,88 \pm 0,10$
	LiClO_4 ; 3,96	$3,42 \pm 0,07$
	LiClO_4 ; 5,38	$3,70 \pm 0,08$
	$\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$; 0,0555	$1,03 \pm 0,01$
	$\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$; 0,10	$1,00 \pm 0,01$

* В присутствии 0,0328 моль/л I8-краун-6.

Галогениды снижают скорость реакции, а в присутствии LiClO_4 она возрастает линейно с увеличением концентрации соли. Особый солевой эффект не проявляется. Картина солевых эффектов та же, что и в растворе ацетона⁶. Добавка дибензо-I8-краун-6 не влияет на скорость реакции, как и в растворе MeCN ⁵. Это говорит о том, что эффект перхлората не связан

с каталитическим действием Li^+ , как это наблюдается при гетеролизе I-адамантил-п-толуолсульфоната¹⁴. Действующим агентом в растворе перхлората может быть анион ClO_4^- или ионная пара соли. Согласно работе¹⁵, эти агенты обладают одинаковым каталитическим эффектом, поэтому константа скорости возрастает линейно с увеличением концентрации перхлората.

В табл. 3 величины логарифмов констант скорости гетеролиза Ph_2CNBr в трех кетонах и в MeCN , PhCN и 1,2-дихлорэтано сопоставлены со значениями параметров b [уравнение (I)] и некоторыми параметрами растворителей. В последних трех растворителях, где наблюдается особый солевой эффект, взята величина b для первого участка кривой $k - [\text{M}^+\text{ClO}_4^-]$.

Обычно считают, что положительный солевой эффект при гетеролизе органических субстратов возрастает со снижением полярности растворителей¹⁶. В нашем случае мы имеем дело не с эффектом ионной силы, а со специфическим солевым эффектом.

Таблица 3

Влияние природы растворителя на скорость гетеролиза Ph_2CNBr и величину солевого эффекта перхлората, 25°C

Растворитель	$\lg k_{25}$	b		Z , ккал/моль	$\xi(20)$	B_p , см ⁻¹
		LiClO_4	$\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$			
Циклогексанон	7.73	19.0 $\pm$ 0.1	-	64.8	18.3	242
Me_2CO	6.85	37.8 $\pm$ 0.1	3.2 $\pm$ 0.1	65.7	20.7	224
PhCOMe	7.22	69.4 $\pm$ 0.1	-	65.4	17.4	202
MeCN	5.60	69.3 $\pm$ 0.1	48.7 $\pm$ 0.1	71.3	37.5	160
PhCN	7.49	860.2 $\pm$ 0.1	208.5 $\pm$ 0.2	65.0	25.2	155
1,2-Дихлорэтан	7.83	-	705.7 $\pm$ 0.1	63.4	10.4	40

Величина его, характеризуемая параметром b , не коррелирует (табл.3) с параметрами полярности растворителей ξ и Z (параметр Косовера¹⁷). Из таблицы видно, что величина b как для LiClO_4 , так и для $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, возрастает со снижением нуклеофильных свойств среды (параметр B ¹⁸). Второй особенностью эффекта перхлората является то, что LiClO_4 значительно сильнее повышает скорость реакции, чем $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$.


$$v = k_2 [R^+ X^-] + k_4 [ClO_4 | S | R^+ X^-],$$

$$a \quad [ClO_4^- | S | R^+ X^-] = \frac{k_3 [R^+ X^-] [ClO_4^-]}{k_{-3} + k_4}.$$

201

Следовательно, каталитический эффект перхлората должен иметь форму кривой насыщения. Это хорошо проявляется в растворе пропиленкарбоната¹, где обычный солевой эффект практически не имеет значения. В менее полярных растворителях (PhCN, MeCN, PhNO₂, 1,2-дихлорэтан) на нуклеофильный каталитический эффект перхлората накладывается обычный солевой эффект, что и приводит к характерной картине особого солевого эффекта.

Снижение каталитического эффекта перхлората с увеличением нуклеофильности растворителя связано, по-видимому, с тем, что равновесие (2) с увеличением основности сдвигается влево. Более низкий эффект Et₄N⁺ClO₄⁻ по сравнению с LiClO₄ обусловлен, по-видимому, наличием в первом случае равновесия Et₄N⁺ + R⁺X⁻ ⇌ R⁺X⁻ | S | ⁺NEt₄³, которое снижает концентрацию ClO₄⁻ | S | R⁺X⁻.

Отрицательные солевые эффекты галогенидов как с общим, так и с необщим анионом говорят о том, что при гетеролизе Ph₂CNBr в кетонах свободный карбокатион не образуется. Снижение скорости реакции в присутствии галогенидов обусловлено, по-видимому, реакцией галоген-аниона с пространственно-разделенной ионной парой, которая при этом превращается в контактную ионную пару¹⁰, захлопывающуюся затем в ковалентный продукт.

Экспериментальная часть

Реагенты получали и очищали, как раньше^{2,6}. Циклогексанон дважды сушили Na₂SO₄ и ректифицировали, т. кип. 155°C; ацетофенон дважды сушили K₂CO₃ и ректифицировали три раза в вакууме, т. кип. 55°C (2-3 тор). Кинетические опыты проводили в термостатированной кювете спектрофотометра СФ-18. Скорость реакции контролировали по расходу Vd*. Отдельными опытами показано, что контроль скорости по образованию вердазилий бромида приводит к удовлетворительно совпадающим данным.

Литература

1. Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Г.Ф.Дворко, А.И.Василькевич, Реакц. способн. орг. соед., 21, 78 (1984).
2. Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Г.Ф.Дворко, Реакц. способн. орг. соед., 16, 113 (1979).
3. Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Реакц. способн. орг. соед., 16, 298 (1979).
4. Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Г.Ф.Дворко, Реакц. способн. орг. соед., 18, 312 (1981).
5. Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Г.Ф.Дворко, Реакц. способн. орг. соед., 18, 323 (1981).
6. Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Г.Ф.Дворко, Реакц. способн. орг. соед., 19, 18 (1982).
7. S.Winstein, B.Appel, R.Baker, A.Dias, J. Chem. Soc., Spec. Publ., 109 (1965).
8. Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, П.В.Тарасенко, Н.И.Кулик, А.И.Василькевич, ЖОрХ, 21, 1608 (1985).
9. Г.Ф.Дворко, Т.В.Черевач, В.Н.Жовтяк, ЖОХ, 56, 434 (1986).
10. Э.А.Пономарева, П.В.Тарасенко, А.Г.Юрченко, Г.Ф.Дворко, ЖОрХ, 23, 780 (1987).
11. J.J.Dannenberg, J. Am. Chem. Soc., 98, 6221 (1976).
12. L.S.Miller, D.Zazzaran, J.J.Dannenberg, J. Org. Chem., 45, 641 (1980).
13. Л.Гаммет. Основы физической органической химии, Мир, М., 206, 1972.
14. Э.А.Пономарева, П.В.Тарасенко, А.Г.Юрченко, Г.Ф.Дворко, ЖОрХ, 19, 548 (1983).
15. Ch.L.Ferrin, J.Pressing, J. Am. Chem. Soc., 93, 5705(1971).
16. Дж.Гордон, Органическая химия растворов электролитов, Мир, М., 1979, с. 712.
17. T.R.Griffith, D.C.Pugh, Coord.Chem.Rev., 29, 129 (1979).
18. В.А.Палм, Основы количественной теории органических реакций, Химия, Л., 1977, с. 333.

УДК 547.260.2+546.264' I33-3I:54I.I27

КИНЕТИКА СОЛЬВОЛИЗА ФОСГЕНА В АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

А.Л.Сидельковский, С.И.Орлов, Л.Н.Марголин,
А.Ф.Васильев, А.Л.Чимишкян

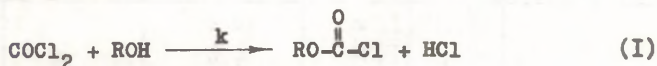
Всесоюзный научно-исследовательский институт химических
средств защиты растений, Москва, I09088
Московский химико-технологический институт
им. Д.И.Менделеева, Москва, ГСП I25820

Поступило 22 сентября 1987 г.

Исследована кинетика сольволиза фосгена в спиртах RON ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{втор.-C}_4\text{H}_9$) в интервале температур $-77 - 0^\circ\text{C}$. Влияние строения заместителя в спирте на скорость реакции описывается константами E_s° и n_H . Последний параметр характеризует наблюдаемые различия в поведении спиртов при алкоголизе и разделяет их на три группы: метанол, первичные спирты кроме метанола, вторичные спирты. Показано, что реакционная серия является изоэнтропийной и найдена зависимость, описывающая как влияние структурных факторов, так и температуры на скорость реакции.

Исследование кинетики сольволиза ацилхлоридов в спиртах представляет большой интерес, т.к. в данном случае спирты выступают в роли как реагента, так и среды. Из всех хлорангидридов кислот наименее изученным в этом плане является фосген, по-видимому, вследствие его высокой реакционной способности. В единственной работе, посвященной данной проблеме, имеются некоторые сведения по алкоголизу фосгена в 2-пропанолу и 2-бутанолу, причем исследован достаточно узкий интервал температур^I. В связи с этим представлялось целесооб-

разным исследовать кинетику сольволиза фосгена в ряде первичных и вторичных спиртов [реакция (I)] в расширенном температурном интервале.



Кинетические измерения проводили кондуктометрическим методом, результаты представлены в табл. и на рис. I в виде аррениусовских зависимостей.

Таблица

Константы скорости и активационные параметры
сольволиза фосгена в спиртах RON

R	T, °C	k ₁ , с ⁻¹	k ₂ · 10 ³ , л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	ΔH [‡] , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-ΔS [‡] , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
I	2	3	4	5	6
CH ₃	-76,5	0,0328	1,09	36,6 ± 0,8	113 ± 4
	-73,9	0,0445	1,48		
	-73,6	0,0503	1,68		
	-71,2	0,0496	1,66		
	-71,0	0,0551	1,84		
	-71,0	0,0489	1,64		
	-62,3	0,167	5,68		
	-62,0	0,123	4,19		
	-61,0	0,151	5,15		
	-59,5	0,177	6,06		
	-59,5	0,196	6,72		
	-56,0	0,261	8,99		
	-55,5	0,292	10,1		
	-50,0	0,430	15,0		
	-49,5	0,515	18,0		
	-49,0	0,492	17,2		
	-45,2	0,562	19,8		
	-41,0	0,950	33,8		
	-40,8	1,15	41,0		

Продолжение таблицы

I	2	3	4	5	6
	-39,0	I,38	49,2		
	-38,2	I,34	48,0		
	-37,5	I,46	52,4		
C_2H_5	-72,0	0,0328	I,74	30,5±0,7	I43±3
	-7I,0	0,0378	2,0I		
	-60,2	0,0879	4,72		
	-60,0	0,108	5,80		
	-59,2	0,0932	5,0I		
	-49,0	0,237	I2,9		
	-49,0	0,227	I2,3		
	-48,0	0,254	I3,8		
	-40,0	0,524	28,7		
	-39,8	0,399	2I,9		
	-39,0	0,486	26,7		
	-33,0	0,7II	39,2		
	-33,0	0,744	4I,I		
	-32,5	0,775	42,8		
C_3H_7	-63,0	0,0549	3,80	3I ± I	I43±4
	-60,5	0,048I	3,34		
	-60,0	0,0602	4,I8		
	-52,8	0,108	7,52		
	-5I,0	0,0900	6,30		
	-49,5	0,138	9,69		
	-49,5	0,125	8,76		
	-49,2	0,122	8,57		
	-48,2	0,144	10,I		
	-4I,0	0,236	I6,4		
	-40,8	0,258	I8,2		
	-40,0	0,259	I8,3		
	-38,5	0,299	2I,I		
	-30,5	0,538	38,3		
	-29,5	0,527	37,6		
	-25,8	0,763	54,6		
	-24,8	0,60I	43,I		

Продолжение таблицы

I	2	3	4	5	6
	-21,8	0,958	68,9		
	-21,0	1,23	88,4		
	-18,5	1,07	77,3		
изо-C ₃ H ₇	-48,2	0,0128	0,913	37 ± 1	140±4
	-39,0	0,0204	1,47		
	-38,3	0,0244	1,76		
	-31,0	0,0538	3,91		
	-29,8	0,0498	3,63		
	-29,6	0,0477	3,47		
	-22,0	0,0900	6,60		
	-21,3	0,0865	6,35		
	-21,0	0,0793	5,82		
	-15,5	0,160	11,8		
	-15,3	0,150	11,1		
	-15,3	0,133	9,83		
	-11,5	0,201	14,9		
	-11,5	0,173	12,8		
	-11,0	0,238	17,6		
	-6,2	0,243	18,1		
	-6,0	0,250	18,6		
	-6,0	0,283	21,1		
	-1,0	0,347	26,0		
	-1,0	0,473	35,4		
	-1,0	0,331	24,8		
C ₄ H ₉	-54,2	0,0577	4,94	31 ± 2	142±7
	-54,0	0,102	8,69		
	-53,0	0,108	9,24		
	-49,5	0,120	10,3		
	-49,5	0,136	11,7		
	-44,0	0,151	13,1		
	-43,0	0,193	16,6		
	-42,0	0,265	22,9		
	-35,0	0,298	25,9		
	-34,5	0,390	33,9		

I	2	3	4	5	6
	-34,5	0,362	31,5		
	-29,2	0,450	39,4		
	-29,0	0,545	47,7		
	-25,5	0,723	63,5		
	-25,0	0,607	53,3		
	-24,8	0,854	75,0		
	-24,5	0,761	66,8		
	-24,0	0,636	55,9		
втор. -C ₄ H ₉	-41,0	0,0134	1,16	36,6±0,8	142±3
	-30,0	0,0326	2,85		
	-30,0	0,0303	2,64		
	-22,5	0,0552	4,86		
	-21,5	0,0533	4,70		
	-16,6	0,0878	7,78		
	-16,0	0,0835	7,40		
	-15,2	0,0936	8,30		
	-11,0	0,129	11,5		
	-10,8	0,132	11,7		
	-5,8	0,180	16,1		
	-5,2	0,164	14,6		
	-5,0	0,171	15,3		
	-2,0	0,205	18,4		
	-2,0	0,239	21,5		
	-1,5	0,260	23,4		

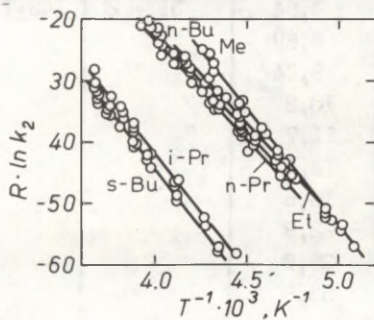


Рис. I.
Аррениусовские зависимости сольволиза фосгена в спиртах RОН.

Активационные параметры реакции достаточно низки и соответствуют протеканию реакции по механизму присоединения-отщепления¹⁻³. Об этом свидетельствует также и хорошая корреляция между логарифмами констант скорости алкоголиза фосгена и метилхлорформиата (МХФ)⁴ в соответствующих спиртах (рис. 2). Последняя реакция также идет по механизму присое-

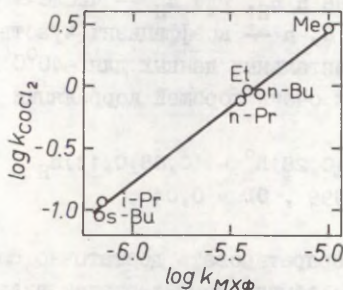


Рис. 2.
Взаимозависимость логарифмов констант скорости сольволиза фосгена (25°C) и МХФ (30°C) в спиртах RON , $r=0,996$.

динения-отщепления. Существование линейной зависимости (рис. 2) говорит и о неизменности механизма в исследуемой реакционной серии.

Для анализа влияния структуры спирта на скорость реакции нами была сделана попытка использовать уравнение Тафта⁵. Оказалось, что для -40°C линейная зависимость между $\lg k$ и E_s , а также E_s° ⁶ отсутствует. Стерические константы в соответствии с принципом изостерности⁷ брали для серии RCH_2 .

Так как спирты в нашем случае, являясь реагентом, выступают и в роли растворителя, представляло интерес оценить их реакционную способность в рамках модели Кирквуда и по уравнению Коппеля-Пальма⁶. Для сольволиза трет.-бутилхлорида такой подход оказался эффективным⁸. Тем не менее, для исследуемой реакционной серии попытка получения такого рода корреляций оказалась безуспешной. При этом, однако, обратило на себя внимание аномальное, в сравнении с другими спиртами, поведение метанола. "Выпадение" метанола из общей зависимости влияния структуры спирта и свойств среды на кинетику их фосгенирования наблюдалось и в разбавленных растворах². Данный факт объяснялся аномально высокой способностью метанола к ассоциации, которая, как следует из работ^{1,2}, сущест-

венно влияет на кинетику процесса. Необычное поведение метанола также видно из сопоставления активационных параметров и иллюстрируется аррениусовскими зависимостями (рис. 1). Более того, из рис. 1 и 2 видно, что спирты как бы разделяются на три группы: метанол, первичные спирты C_2-C_4 , вторичные спирты. Количественно это можно учесть в рамках уравнения Тафта введением дополнительного члена $h \cdot n_H$, где n_H — число α -водородных атомов в заместителе R, h — коэффициент чувствительности. Обработка экспериментальных данных для $-40^\circ C$ по указанному уравнению привела к очень хорошей корреляции (2).

$$\lg k_2 = (2,26 \pm 0,43) + (3,69 \pm 0,28)E_s^0 - (0,88 \pm 0,13)n_H \quad (2)$$

$N = 6, \quad R = 0,999, \quad SD = 0,04$

Полученный результат интерпретировать достаточно сложно. Дело в том, что параметр h обычно характеризует вклад "гиперконъюгации" в стерическую константу⁶. Именно поэтому в уравнении (2) использовалась шкала E_s^0 ⁶. В данном случае трудно говорить о влиянии "гиперконъюгации" на нуклеофильность спирта, т.к. спирт реагирует не в мономерной форме, а в виде автоассоциата или даже "кластера"⁹. Влияние же фактора n_H на автоассоциацию весьма неочевидно. На наш взгляд, в рамках формального подхода, можно говорить лишь о том, что n_H просто характеризует три различные группы спиртов, по-разному ведущих себя при фосгенировании.

Из уравнения (2) также следует, что реакционная серия высоко чувствительна к стерическим затруднениям. Это хорошо соответствует механизму присоединения-отщепления и полученным ранее данным по фосгенированию спиртов в среде органических растворителей^{1,2}.

В свете полученных результатов представляет интерес рассмотреть вопрос о существовании изокINETической температуры β в исследуемой реакционной серии. Попытка нахождения величины β предпринята нами с использованием в качестве базового уравнения (2) и с помощью детально разработанного по данной проблеме математического аппарата⁶. В расчетах использовали все данные табл., как с учетом метанола, так и без него. Исходное уравнение, характеризующее совместное влияние

структурных факторов и температуры и включающее все возможные перекрестные члены, имеет вид (3).

$$R \cdot \ln k_2 = a_1 + \frac{a_2}{T} + a_3 E_s^0 + a_4 n_H + a_5 \frac{E_s^0}{T} + a_6 \frac{n_H}{T} + a_7 E_s^0 n_H + a_8 \frac{E_s^0 n_H}{T} \quad (3)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная в Дж/(моль·К).

Анализ регрессионной зависимости (3) для -40°C с последовательным исключением незначимых членов показал, что без учета метанола статистически значимым является корреляционное уравнение (4).

$$R \cdot \ln k_2 = (109,7 \pm 2,2) + (3,34 \pm 0,11) \cdot 10^4 \cdot \frac{E_s^0}{T} - (1,373 \pm 0,063) \cdot 10^4 \cdot \frac{n_H}{T} - (1,19 \pm 0,16) \cdot 10^4 \cdot \frac{E_s^0 n_H}{T} \quad (4)$$

$N = 89$, $R = 0,992$, $SD = 1,110$

Уравнение (4) предполагает, что $\beta = \infty$, т.е. рассматриваемая реакционная серия является изоэнтропийной. Действительно, как видно из табл., для всех спиртов кроме метанола $\Delta S^\ddagger$ равны в пределах точности определения. Если все-таки предположить, что величина β отлична от бесконечности, то вместо уравнения (4) следует искать зависимость в виде (5).

$$R \cdot \ln k_2 = a_1 + a_2 E_s^0 \left(1 - \frac{\beta}{T}\right) + a_3 n_H \left(1 - \frac{\beta}{T}\right) + a_4 E_s^0 n_H \left(1 - \frac{\beta}{T}\right) \quad (5)$$

Расчет коэффициентов a_1 – a_4 и β методом нелинейной регрессии¹⁰ привел к следующему результату:

$a_1 = 88,2 \pm 1,9$;	$N = 89$;
$a_2 = -21,0 \pm 0,8$;	$R = 0,992$;
$a_3 = 8,10 \pm 0,45$;	$SD = 1,109$.
$a_4 = 7,1 \pm 1,2$;	
$\beta = 1600 \pm 30$;	

Хотя, казалось бы, получен положительный результат и найденная величина β в общем-то соответствует изокинетической температуре для сольволиза МХФ в спиртах RON^4 , проверка по критерию Фишера свидетельствует о статистической эквивалентности найденного уравнения с уравнением (4). Однако корреляционная зависимость (4) является более предпочтительной, т.к. содержит меньшее число параметров.

При обработке данных табл. с учетом метанола так, как это описано выше, статистически значимых корреляций получить не удалось. Таким образом, как и при фосгенировании в растворе², метанол ведет себя аномально. Метаноллиз фосгена характеризуется величиной $\Delta H^\ddagger$, сопоставимой с $\Delta H^\ddagger$ для вторичных спиртов, и относительно высокой (менее отрицательной) величиной $\Delta S^\ddagger$.

Экспериментальная часть

Спирты очищали и абсолютировали по известным методам^{II}, фосген перед приготовлением растворов перегоняли.

Кинетические измерения осуществляли кондуктометрическим методом^I по возрастанию концентрации хлороводорода. Реакцию проводили в абсолютном спирте, начальная концентрация фосгена составляла $(1-50) \cdot 10^{-4}$ моль/л. В работе использовали кондуктометр ОК-102/1, сигнал от которого выведен на автоматический потенциометр Recorder 056 фирмы Hitachi.

Для получения несмещенной оценки константы скорости обработку экспериментальных данных осуществляли в явном виде, минимизацией суммы квадратов рассогласований экспериментальных и вычисленных значений электропроводности в соответствии с уравнением (6).

$$\Lambda_\infty - \Lambda_t = (\Lambda_\infty - \Lambda_0) \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (6)$$

Здесь Λ_0 , Λ_t и Λ_∞ — значения электропроводности, соответствующие начальному, текущему и "бесконечному" времени реакции. При оптимизации находили величины k_1 и уточняли Λ_∞ и Λ_0 . Минимизацию осуществляли градиентным методом¹⁰. Ошибка

определения констант не превышает 7%. Расчеты проводили на ПЭВМ Apple II по оригинальным программам, написанным на языке БЭЙСИК и реализованным в операционных системах CP/M и Apple DOS 3.3.

Литература

1. С.И.Орлов, А.Л.Чимишкян, М.С.Грабарник, Ж. орг. химии, 19, 2266 (1983).
2. А.Л.Чимишкян, С.И.Орлов, А.В.Елиневский и др., Ж. орг.

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Н	-	-	2.75 5.50	1.71 1.71	5.34 5.31
$k_{R_3N}^{\Pi} = (15.9 \pm 0.3) \cdot 10^2 \text{ л.моль}^{-1} \text{с}^{-1} \text{ж}^{\circ}$					
3-Br	-	-	-	0.892	0.170
				1.08	0.185
	2.75	-	-	1.08	0.190
	8.25	-	-	1.08	0.172
	13.8	-	-	1.08	0.199
	55.0	-	-	1.08	0.199
	-	-	-	1.78	0.269
	-	-	-	2.23	0.326
	-	-	-	3.37	0.484
	-	-	2.75	3.37	0.492
	-	-	5.50	3.37	0.492
	-	-	-	5.01	0.606
	-	-	-	6.48	0.751
	-	-	-	7.85	0.950
	-	-	-	10.1	1.18
	-	-	-	11.8	1.43
	-	-	-	13.4	1.58
$k_{R_3N}^{\Pi} = (1.12 \pm 0.02) \cdot 10^2 \text{ л.моль}^{-1} \text{с}^{-1} \text{ж}^{\circ}$					

УДК 539.19+541.6:547.26

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

8. Кетоны*

У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель

Лаборатория химической кинетики и катализа и кафедра геофизики Тартуского госуниверситета, г. Тарту, ЭССР, Институт химической и биологической физики АН ЭССР, г. Таллин, ЭССР

Поступило 29 июня 1987 г.

Измерены фотоэлектронные (ФЭ) спектры 8 кетонов: $\text{FCH}_2\text{COSH}_3$, CF_3COSH_3 , $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$, $(\text{F}_2\text{CH})_2\text{CO}$, $(\text{ClCH}_2)_2\text{CO}$, $\text{CF}_3\text{COSC}_2\text{F}_5$, (цикло- C_3H_5) $_2\text{CO}$ и 3- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COSH}_3$. Проведен неэмпирический квантовохимический расчет ФЭ спектров этих молекул на базисах 810-3G и 3-21G (комплект программ GAUSSIAN-80), а также полуэмпирическими методами CNDO/2 и HAM/3. Как по предсказанным абсолютным значениям потенциалов ионизации (IP), так и по адекватности отражения зависимости

$$\text{IP}_1 = a \varepsilon_1 + b,$$

где a и b постоянные между измеренными из ФЭ спектров последовательными IP_1 и вычисленными собственными значениями энергии ε_1 выделяется метод HAM/3. Проверены зависимости IP в гомологическом ряду от таких параметров молекул как сред-

* Часть представленного в этой работе материала уже была использована при обсуждении различных аспектов зависимости потенциалов ионизации (IP) от строения и средств к протону (см. работы 1-5 и приведенные там ссылки).

ство к протону (РА), энергия электронов внутренних оболочек (E_B): сдвиг частот валентных колебаний О-Н группы фенола при комплексообразовании с кетонами в растворе.

Сопоставление $IP_V(n_0)$ и $IP_V(\pi_{CO})$ широкого круга карбонилсодержащих соединений (альдегиды, кетоны, амиды, сложные эфиры, карбоновые кислоты, галоидангидриды) с $IP(n_0)$ простых эфиров и спиртов, с $IP(n_N)$ нитрилов, $IP(n_S)$ серусодержащих соединений. $IP(\pi_{CO})$ карбонилсодержащих соединений сравниваются также с $IP(\pi_{C=C})$ алкенов и с $IP(\pi_{C\equiv C})$ алкинов. Установлена корреляция между $IP(n_0)$ и $IP(\pi_{CO})$ для карбонилсодержащих соединений. Предложена новая интерпретация ФЭ спектров для некоторых кетонов, амидов, сложных эфиров и карбоновых кислот.

В этой серии работ (см. ⁶ и приведенные там ссылки) проведен детальный анализ снятых нами ФЭ спектров различных классов соединений. Применяется комплексный подход ¹⁻⁵, включающий как эмпирические закономерности, установленные между IP молекул и другими физическими параметрами, характеризующими электронное строение молекулы, так и квантовохимические расчеты на различных уровнях теории. При этом особое внимание уделяется установлению электронного строения и эффектов замещения в соединениях с электроотрицательными заместителями.

Экспериментальная часть

Используемая аппаратура и методика измерения ФЭ спектров описана в первой работе ¹ данной серии. Вертикальные потенциалы ионизации (IP_V) определены как максимумы полос в ФЭ спектре, а адиабатические (IP_A) как начало полосы с добавлением полуширины линии аргона в спектре. Последней пользовались также для калибровки спектров. Представленные на рис. I спектры некоторых кетонов являются усредненными и получены в результате повторного сканирования спектра.

Соединения CH_3COCF_3 , $3-CF_3C_6H_4C(=O)CH_3$, $CF_3C(=O)CCl_3$ и

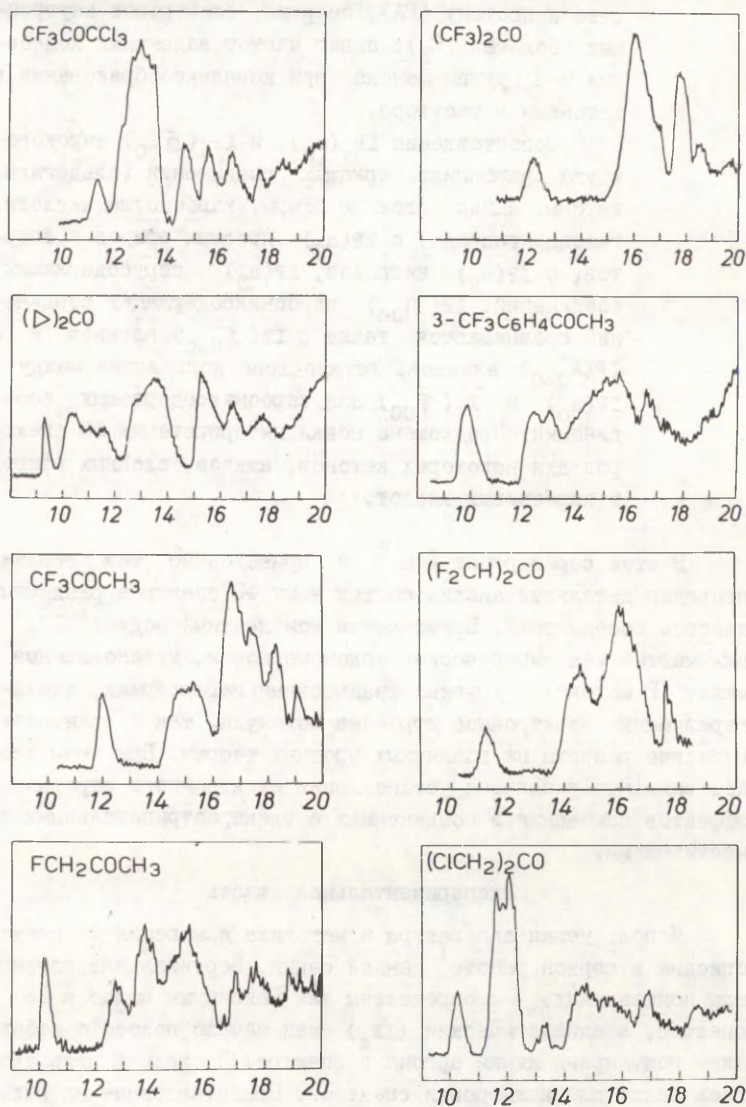


Рис. I. ИР спектры некоторых кетонов.

$(\Delta)_2\text{CO}$ производства фирмы "Aldrich", $\text{FCH}_2\text{COCH}_3$ и $(\text{F}_2\text{CH})_2\text{CO}$ - фирм "PCR" и "K & K", соответственно. $(\text{ClCH}_2)_2\text{CO}$ является коммерческим реактивом отечественного производства, $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ -- получен дегидратацией (F_2O_5) соответствующего гидрата.

Чистота большинства реактивов проверялась методом газожидкостной хроматографии. Для освобождения жидкостей от растворенных в них газов все вещества перед снятием спектра подвергли нескольким циклам вымораживания в жидком азоте с последующей откачкой.

Квантовохимические расчеты молекул выполнены на ЭВМ ЕС-1060 Вычислительного центра Тартуского госуниверситета (см. также^{2, 3}). Расчеты полуэмпирическим методом CNDO/2 проведены с оригинальной параметризацией с использованием "оптимальных" длин связей, предложенных в^{7, 8}. Для расчетов полуэмпирическим методом HAM/3 использовалась экспериментальная геометрия. В случае отсутствия данных исходили от оптимальной геометрии, рассчитанной неэмпирическими методами.

Неэмпирические расчеты с полной оптимизацией геометрии выполнены с использованием системы программ Gaussian-80¹⁰. В таблице I приведены достигнутые в расчетах полные энергии молекул. Так как значения и последовательность энергии МО существенно зависят от выбранной для работы конформации, в отдельных случаях определялась оптимальная конформация.

В табл. I приведены значения последовательных IP, определенных из ФЭ спектров, а также энергии орбиталей по Купмансу, рассчитанные по различным квантовохимическим методам. Наряду с указанием симметрии МО делается попытка определения условного характера локализации орбиталей (использованы общепринятые обозначения).

Обсуждение результатов

Как и в предыдущих публикациях этой серии (см.⁶ и приведенные в ней ссылки), для расфигурки ФЭ-спектров нами используется комплексный подход⁵, который включает наряду с квантовохимическими расчетами и эмпирические закономернос-

Таблица I

Потенциалы ионизации, определенные из ФЭ спектров и рассчитанные квантовохимическими методами

I. $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

IP ^a	CINDO/2 ^b		HAM/3 ^b		STO-3G ^r		3-21G ^д	
	- ϵ_1	МО	- ϵ_1	МО	- ϵ_1	МО	- ϵ_1	МО
9.70	13.25	9a' n _O	9.93	2b ₂ n _O	8.76	5b ₂ n _O	10.93	5b ₂ n _C
12.59	15.31	3a' π _{CO}	12.49	4b ₁ π _{CO}	10.81	2b ₁ π _{CO}	13.00	2b ₁ π _{CO}
13.41	16.99	8a' σ _{CO}	13.27	1b ₂ σ _{CC} , σ _{CH}	13.19	8a ₁ σ _{CO}	14.57	4b ₂ σ _{CH}
14.04	18.18	7a' σ _{CH} , n _O	13.87	1a ₂ π _{CH}	13.49	4b ₂ σ _{CH}	15.14	8a ₁ σ _{CO} , σ _{CC}
(14.8)	19.73	2a' π _{CH}	14.12	5a ₁ σ _{CO} , σ _{CC}	14.31	1a ₂ π _{CH}	15.29	1a ₂ π _{CH}
15.60	22.38	6a' n _O , σ _{CH}	14.72	3b ₁ σ _{CC} , n _O	15.56	7a ₁ π _{CH}	17.10	1b ₁ π _{CH}
(16.1)	23.11	5a' n _O	14.74	4a ₁ n _O	15.78	1b ₁ π _{CH}	17.20	7a ₁ σ _{CO}
(16.6)	24.04	1a'	15.52	2b ₁	15.94	3b ₂ π _{CO} , σ _{CC}	17.65	3b ₂ σ _{CC} , n _O

а - см. II; б - $E_{\text{TOT}} = -44.2253$ а.е., эта работа; в - эта работа, экспериментальная геометрия;

г - $E_{\text{TOT}} = -189.5360$ а.е., эта работа, см. также II²;

д - $E_{\text{TOT}} = -191.6774$ а.е., эта работа, оптимальная геометрия: $\text{CO} = 1.211 \text{ \AA}$, $\text{CC} = 1.515 \text{ \AA}$, $\text{CH1} = 1.080 \text{ \AA}$, $\text{CH} = 1.085 \text{ \AA}$, $\text{CCO} = 122.47^\circ$, $\text{HCC} = 109.74^\circ$, $\text{HCH} = 107.92^\circ$; в работе II¹ имеется 4-31G расчет.

2. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$

Продолжение таблицы I

IP_V^a	$\text{CMDO}/2^b$		$\text{HAM}/3^B$		$3-21G^r$		$4-31G^r$	
	$-\epsilon_1$	MO	$-\epsilon_1$	MO	$-\epsilon_1$	MO	$-\epsilon_1$	MO
9.56	13.31	$\text{IIa}' n_0$	9.69	$\text{IIa}' n_0$	10.88	$\text{I6a}' n_0$	9.41	$\text{I6a}' \pi_{\text{CH}_3}$
12.26	14.07	$4a'' \pi_{\text{CO}}$	12.17	$4a'' \pi_{\text{CO}}, \pi_{\text{CH}_3}$	12.98	$4a'' \pi_{\text{CO}}$	11.61	$\text{I5a}' n_0$
12.66	15.59	$\text{I0a}' \sigma_{\text{CO}}, \pi_{\text{CH}_3}$	12.33	$\text{I0a}' \sigma_{\text{CC}}$	13.58	$\text{I5a}' \pi_{\text{CH}_2}$	13.35	$4a'' \pi_{\text{CO}}$
13.02	16.57	$9a' \sigma_{\text{CC}}, n_0$	12.64	$3a'' \pi_{\text{CH}_2}, \pi_{\text{CO}}$	13.80	$3a'' \pi_{\text{CH}_2}$	14.28	$3a'' \pi_{\text{CH}_3}$
(13.5)	16.97	$3a'' \pi_{\text{CH}_3}, \pi_{\text{CH}_2}$	12.87	$9a' \pi_{\text{CH}_2}, \pi_{\text{CO}}$	14.04	$\text{I4a}' \pi_{\text{CH}_3}$	14.78	$\text{I4a}' \sigma_{\text{CC}}$
14.37	18.26	$8a' \pi_{\text{CH}_3}$	14.02	$8a' \pi_{\text{CH}_3}$	15.38	$\text{I3a}' \pi_{\text{CH}_3}$	15.06	$\text{I3a}' \pi_{\text{CH}_3}$
14.89	21.51	$2a'' \pi_{\text{CH}_3}$	14.12	$7a' n_0$	15.99	$2a'' \pi_{\text{CH}_3}$	16.05	$2a'' \pi_{\text{CH}_3}$
15.34	22.00	$7a' \pi_{\text{CH}_3}, n_0$	14.85	$2a'' \pi_{\text{CH}_3}$	16.78	$\text{I2a}' \sigma_{\text{CH}_3}$	17.44	$\text{I2a}' \sigma_{\text{CO}}$
15.97	23.48	$6a' \pi_{\text{CH}_3}$	14.85	$6a' \sigma_{\text{CC}}$	17.62	$\text{Ia}' \pi_{\text{CO}}$	17.73	$\text{Ia}' \pi_{\text{CH}_3}$
(16.8)	25.56	$5a' \pi_{\text{CH}_3}$	15.85	$\text{Ia}' \pi_{\text{CH}_2}$	18.00	$\text{IIa}' \sigma_{\text{CC}}$	18.09	$\text{IIa}' \sigma_{\text{CC}}$

а - см. II, I3; б - $E_{\text{тот}} = -52.9440$ а.е., эта работа;в - эта работа, экспериментальная геометрия^{I4};г - $E_{\text{тот}} = -229.7086$ а.е., эта работа, оптимальная геометрия: $\text{CO} = 1.211 \text{ \AA}$, $\text{CH} = 1.083 \text{ \AA}$, $\text{CIC} = 1.517 \text{ \AA}$, $\text{C2C} = 1.544 \text{ \AA}$, $\text{HCC} = 109.93^\circ$, $\text{CICO} = 122.52^\circ$, $\text{C2CO} = 122.14^\circ$, $\text{C3CC} = 110.92^\circ$, где $\text{H}_3\text{CI}(\text{CO})\text{C}_2\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_3$;д - $E_{\text{тот}} = -230.4544$ а.е., см. II.

3. F_2CO

IP ^a v	CNDO/2 ^b		HAM/3 ^b		STO-3G ^Г		3-21G ^д	
	- ϵ_1	MO	- ϵ_1	MO	- ϵ_1	MO	- ϵ_1	MO
13.6	17.28	$2b_1 \pi_{CO}, n_F$	13.00	$4b_2 n_O$	11.18	$5b_2 n_O$	13.02	$5b_2 n_O$
14.6	17.39	$4b_2 n_O$	14.95	$2b_1 \pi_{CO}, n_F$	11.23	$2b_1 \pi_{CO}, n_F$	15.48	$2b_1 \pi_{CO}, n_F$
16.6	19.89	$5a_1 \sigma_{CO}, n_F$	16.91	$3b_2 \bar{n}_O, n_F$	13.75	$8a_1 n_F, \bar{n}_O$	18.56	$4b_2 n_F$
					13.97	$4b_2 n_F$	18.66	$8a_1 n_F, \bar{n}_O$
220 17.2	21.47	$3b_2 n_F$	17.32	$5a_1 n_F$				
			17.41	$1a_2 n_F$	14.48	$1a_2 n_F$	19.23	$1a_2 n_F$
19.15	22.20	$1a_2 n_F$	18.99	$4a_1 n_F, \bar{n}_O$	17.41	$7a_1 \bar{n}_O, \sigma_{CO}, n_F$	21.40	$7a_1 \bar{n}_O, n_F$
19.8	24.69	$4a_1 \bar{n}_O, n_F$	20.00	$1b_1 n_F, \pi_{CO}$	17.90	$1b_1 \pi_{CF}^2$	21.98	$1b_1 \pi_{CF}^2$
21.1	26.46	$1b_1 n_F, \pi_{CO}$	21.17	$2b_2 \sigma_{CF}$	18.74	$3b_2 \sigma_{CF}, n_O$	22.98	$3b_2 \sigma_{CF}^2$
23.4	26.58	$2b_2 \sigma_{CF}, n_O$	23.57	$3a_1 n_F$	21.43	$6a_1 \sigma_{CO}, n_F$	25.16	$6a_1$

а - см. 15, ; б - $E_{\text{TOT}} = -80.8557$ а.е., эта работа

в - эта работа, экспериментальная геометрия

г - $E_{\text{TOT}} = -307.3079$ а.е., эта работа, см. также 12

д - $E_{\text{TOT}} = -309.9044$ а.е., эта работа, оптимальная геометрия: $CO = 1.169 \text{ \AA}$,
 $CF = 1.323 \text{ \AA}$, $\angle FCO = 125.82^\circ$

4. $(\text{CN})_2\text{CO}$

$I P_V^a$	$\text{CNDO}/2^b$		$\text{HAM}/3^b$		$\text{STO}-3G^r$		$3-21G^d$	
	$-\epsilon_1$	MO	$-\epsilon_1$	MO	$-\epsilon_1$	MO	$-\epsilon_1$	MO
12.56	14.99	n_O	11.88	$5b_2 \ n_O$	11.76	$2b_1 \ \overline{\pi}_{CO}, \overline{\pi}_{CN}$	14.09	$2b_1 \ \overline{\pi}_{CO}, \overline{\pi}_{CN}$
13.76	15.81	$\overline{\pi}_{CO}$	13.24	$2b_1 \ \overline{\pi}_{CN}, \overline{\pi}_O$	12.18	$7b_2 \ n_O$	14.37	$7b_2 \ \overline{\pi}_{CN}, n_O$
14.41	17.35	$\overline{\pi}_{CN}, \overline{\pi}_O$			12.40	$6b_2 \ \overline{\pi}_{CN}$	14.69	$1a_2 \ \overline{\pi}_{CN}$
			13.53	$1a_2 \ \overline{\pi}_{CN}$	12.68	$1a_2 \ \overline{\pi}_{CN}$	14.90	$6b_2 \ n_O$
			13.55	$4b_2 \ \overline{\pi}_{CN}$				
14.79	18.05	$\overline{\pi}_{CN}, \overline{\pi}_O$	13.90	$6a_1 \ \overline{\pi}_{CN}$	12.89	$10a_1 \ \overline{\pi}_{CN}$	15.13	$10a_1 \ \overline{\pi}_{CN}$
			14.20	$5a_1 \ n_N$				
			14.29	$3b_2 \ n_N$				
16.7	18.68	$\overline{\pi}_{CN}$	15.86	$1b_1 \ \overline{\pi}_{CO}$	14.39	$9a_1 \ n_N$	16.80	$9a_1 \ n_N$
					14.69	$5b_2 \ n_N, n_O$	16.97	$5b_2 \ n_N$
17.9	19.72	n_N	16.53	$4a_1 \ \overline{n}_O$	15.83	$1b_1 \ \overline{\pi}_{CO}$	18.13	$1b_1 \ \overline{\pi}_{CO}$
	19.97	n_N						

а - см. I6; б - $E_{\text{TOT}} = -62.3737$ а.е., эта работа; в - эта работа, экспериментальная геометрия⁸

г - $E_{\text{TOT}} = -293.4418$ а.е., эта работа, см. также I2;

д - $E_{\text{TOT}} = -295.6349$ а.е., эта работа, оптимальная геометрия: $\text{CO} = 1.202 \text{ \AA}$, $\text{CC} = 1.444 \text{ \AA}$,

$\text{CC} = 1.444 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 1.138 \text{ \AA}$, $\text{CSO} = 123.36^\circ$

5. $\text{PCl}_2\text{COOH}_3$

IP ^а эВ	CINDO/2 ^б		HAW/3 ^в		STO-3G ^г		3-21G ^д	
	- ε_1	МО	- ε_1	МО	- ε_1	МО	- ε_1	МО
10.20	13.75	11a' n_O	9.99	11a' n_O	8.80	16a' n_O	11.35	16a' n_O
12.60	14.69	4a'' π_{CO}	12.37	4a'' π_{CO}, π_{CH_2}	10.79	4a'' π_{CO}	13.24	4a'' π_{CO}
13.61	16.51	10a' σ_{CO}	13.27	3a'' $n_F, \pi_{CO}, \pi_{CH_2}$	12.01	3a'' n_F, π_{CO}	15.08	3a'' n_F
			13.33	10a'			15.12	15a' π_{CH_3}
14.73	17.72	3a'' n_F	14.10	9a' n_F, σ_{CH}	12.38	15a' n_F, n_O	15.96	14a' n_F
15.19	19.09	9a' n_F, σ_{CH}	14.34	8a' n_O	13.66	14a' σ_{CO}, n_F	16.53	2a'' π_{CH_3}, n_F
			14.62	2a'' $\pi_{CH_2}, \pi_{CO}, n_F$			16.60	13a' n_O, σ_{CC}, n_F
16.89	19.54	8a' n_F	15.93	7a' $n_F, 2n_O$	14.23	13a' σ_{CH}, n_F	18.66	12a' n_F
							18.82	11a' n_F, n_O
17.72	22.07	2a'' n_F, π_{CH_3}	17.39	1a'' n_F, π_{CH_2}	14.96	2a'' π_{CH_3}	19.45	1a'' n_F, π_{CH_2}
			17.78	6a' n_F				
18.91	23.08	7a'	18.30	5a'	15.72	12a' n_F	20.97	10a' n_F

а - эта работа, IP_а⁽¹⁾ = 10.09 эВ, IP_а⁽²⁾ = 12.25 эВ, см. также¹⁷; б - E_{тот} = -71.2436 а.е., эта работа, цис-конформация; в - эта работа, оптимальная STO-3G геометрия;

г - E_{тот} = -286.9792 а.е., эта работа, транс-конформация,

д - E_{тот} = -289.2000 а.е., эта работа, транс-конформация, оптимальная геометрия: CO = 1.210 Å, CC = 1.510 Å, CH1 = 1.080 Å, CH = 1.082 Å, CF = 1.400 Å, CCO = 125.08°, CClO = 119.80°, HCC = 109.32°, FCC = 109.99°, HCH = 108.04°.

6. CF_3COOH_3

IP _v ^a	CNDO/2 ^b		HAM/3 ^b		STO-3G ^r		3-21 ^д	
	- ε ₁	MO	- ε ₁	MO	- ε ₁	MO	- ε ₁	MO
10.94	14.28	14a' n _O	10.87	14a' n _O	9.16	20a' n _O	12.53	20a' n _O
13.74	16.21	7a'' π _{CO}	13.49	7a'' π _{CO} , π _{OH₂}	11.92	8a'' π _{CO}	14.54	8a'' π _{CO} , π _{OH₃}
14.25	17.40	13a' σ _{CO} , π _{CH₃}	14.05	13a' π _{CH₃}	12.75	19a' n _F	15.86	19a' π _{CH₃}
					12.78	7a'' n _F		
15.64	19.53	12a' n _F	14.94	12a' σ _{CO}	13.05	18a' n _F , n _O	17.13	7a'' π _{CH₃} , π _{CO}
			15.03	6a'' π _{CH₂} , π _{CO}	13.31	6a'' n _F		
			15.32	11a' n _F				
			15.42	5a'' n _F				
16.44	19.79	6a'' n _F	15.91	10a' n _F	13.95	17a' n _F	17.67	18a' σ _{CO}
			16.30	4a'' n _F	14.15	5a'' n _F	17.72	6a'' n _F
17.25	20.64	11a' n _F	16.71	3a'' n _F	14.99	16a' n _F	17.93	17a' n _F
			16.85	9a' n _F			17.99	5a'' n _F
							18.12	16a' n _F
18.04	21.18	10a' σ _{CH} , n _F	17.32	8a' n _O	15.40	15a' σ _{CO}	19.26	15a' n _F
	21.35	5a'' n _F			15.70	4a'' π _{CH₃}	19.28	4a'' n _F

а - эта работа, IP_a⁽¹⁾ = 10.68 эВ;IP_a⁽²⁾ = 13.18 эВ; см. также 17, 18б - E_{tot} = -125.2191 а.е., эта работа

в — эта работа, экспериментальная геометрия¹⁴

г — $E_{\text{тот}} = -481.9108$ а.е., эта работа, кислород CO группы находится в транс-положении относительно CF связи, для цис-конформации $E_{\text{тот}} = -481.9106$ а.е.

д — $E_{\text{тот}} = -485.8629$ а.е., эта работа, оптимальная геометрия: $CO = 1.202$ Å, $CC1 = 1.495$ Å, $CC = 1.517$ Å, $CH1 = 1.079$ Å, $CH = 1.084$ Å, $CF1 = 1.336$ Å, $CF = 1.351$ Å, $CCO1 = 127.05^\circ$, $CCO = 120.23^\circ$, $HCC = 110.07^\circ$, $HCH = 107.88^\circ$, $FCC = 112.62^\circ$, $FCF = 106.90^\circ$.

7. $(CF_3)_2CO$

224

IP _v ^a	HAM/3 ^b		STO-3G ^b			3-21G ^г		
	- ξ_1		- ξ_1			- ξ_1		
	MO		MO			MO		
I	2	3	4	5	6	7		
12.09	11.93	9b ₂ n _O	9.57	12b ₂ n _O	14.05	12b ₂ n _O		
16.10	15.07	7b ₁ π_{CO}, n_F	13.08	7b ₁ π_{CO}	16.74	7b ₁ π_{CO}		
16.49	15.45	5a ₂ n _F	13.11	15a ₁ n _F	18.22	11b ₂ n _F , n _O		
	15.49	8b ₂ n _O , n _F	13.25	6a ₂ n _F	18.25	15a ₁ σ_{CO}		
	15.59	6b ₁ π_{CO}, n_F	13.25	11b ₂ n _F	18.25	6a ₂ n _F		
	15.69	9a ₁ n _F , n _O	13.33	14a ₁ n _F	18.43	6b ₁ n _F		
			13.33	6b ₁ π_{CO}, n_F	18.54	5a ₂ n _F		
					18.56	10b ₂ n _F		
17.03	16.06	7b ₂ n _F	13.79	5a ₂ n _F	18.75	5b ₁ n _F		
	16.12	5b ₁ n _F	13.82	5b ₁ n _F	18.83	14a ₁ n _F		
	16.18	8a ₁ n _O						

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
17.84	16.51	4b ₁ n _F , π _{CO}	14.17	10b ₂ n _O , n _F	19.51	4a ₂ n _F
	16.82	4a ₂ n _F	14.44	4a ₂ n _F	19.87	13a ₁ n _F
	17.03	3a ₂ n _F	14.58	13a ₁ n _F	19.90	9b ₂ n _F
	17.16	6b ₂ n _F	14.85	9b ₂ n _O		
	17.17	7a ₁ n _F				
18.49	17.69	6a ₁ n _O	14.93	4b ₁ n _F	20.28	4b ₁ n _F
					20.85	12a ₁ n _O

а -- эта работа, $1P_a \cdot 1) = 11.67$ эВ, см. также^{15, 19}

б -- эта работа, экспериментальная геометрия¹⁴

в -- $E_{\text{TOT}} = -774.2809$ а.е., эта работа, см. также¹²

г -- $E_{\text{TOT}} = -780.8187$ а.е., эта работа, оптимальная геометрия: $CO = 1.194 \text{ \AA}$, $CC = 1.511 \text{ \AA}$, $F1C = 1.337 \text{ \AA}$, $FC = 1.343 \text{ \AA}$, $CCO = 122.65^\circ$, $FCC = 110.34^\circ$, $F1CC = 109.35^\circ$

8. $(F_2CH)_2CO$

IP _v ^a	CNDO/2 ^б		HAM/3 ^в		STO-3G ^г	
	- ε ₁	MO	- ε ₁	MO	- ε ₁	MO
1	2	3	4	5	6	7
11.23	14.28	15a' n _O	10.84	15a' n _O	9.17	9b ₂ n _O
14.49	17.30	14a' σ _{CH} , σ _{CO}	13.31	14a' n _O , n _F	12.10	8b ₂ n _O , n _F

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
			13.58	13a'	n_F	12.26 12a ₁ n_F
						12.48 6b ₁ π_{CO}
						12.64 11a ₁ n_F
15.91	18.32	9a'' π_{CO}	14.45	9a'' π_{CO}	12.82	5a ₂ n_F
	18.41	13a' σ_{CH}, n_F	14.71	8a'' n_F	12.86	5b ₁ n_F
	19.65	12a' n_F	14.87	7a'' n_F		
			14.97	6a''		
			15.12	12a' n_F, n_O		
			15.15	11a' n_F		
17.48	20.35	8a'' n_F	15.46	5a'' π_{CO}, n_F	13.68	4a ₂ n_F
	20.67	7a'' n_F			14.04	4b ₁ n_F
					14.08	7b ₂ ⁿ n_O, n_F
(19.0)	21.04	11a' $\bar{n}_O, n_F$	16.76	10a' $\bar{n}_O$	16.09	10a ₁ σ_{CO}
19.93	21.87	6a'' n_F	17.75	9a' π_{CF}	16.37	3a ₂ π_{CF}

а -- эта работа, $1P_a^{(1)} = 10.96$ эВ; $1P_a^{(2)} = 13.40$ эВ, см. также¹⁷

б -- эта работа, $E_{\text{Тот}} = -152.1492$ а.е.,

в -- эта работа, оптимальная STO-3G геометрия

г -- эта работа, $E_{\text{ТОТ}} = -579.3391$ а.е., CF-цис относительно CO-связи; оптимальная геометрия: CO = 1.217 Å, CC = 1.577 Å, HC = 1.111 Å, FC = 1.378 Å. CCO = 121.77°, HCC = 108.08°, FCC = 110.44°

9. $\text{CF}_3\text{COCCl}_3$

IP_v^a	$\text{CNDO}/2^b$		STO-3G^B	
	$-\epsilon_1$	МО	$-\epsilon_1$	МО
1	2	3	4	5
11.19	13.93	19a' n_O, n_{Cl}	10.35	34a' n_O
12.16	14.48	11a'' n_{Cl}	11.62	18a'' n_{Cl}
	14.51	18a' n_{Cl}	11.66	33a' n_{Cl}
12.51	15.20	10a'' n_{Cl}	11.72	17a'' n_{Cl}
12.81	15.87	17a' n_{Cl}	12.46	32a' n_{Cl}
	15.97	9a'' n_{Cl}	12.49	16a'' n_{Cl}
13.33	16.23	16a' n_O, n_{Cl}	12.57	31a' n_{Cl}
14.49	17.82	8a'' $\pi_{\text{CO}}, n_{\text{Cl}}$	13.56	15a'' n_F
			13.61	30a' n_F
			13.66	14a'' π_{CO}
15.74	18.76	15a'	14.14	13a'' n_F
			14.35	29a' n_O, n_F
16.41	20.19	14a'	14.84	28a' n_F
	20.19	7a''	15.02	12a'' n_F
17.44	20.63	13a'	15.73	27a' σ_{CCl}
18.31	21.63	6a''	16.21	11a'' σ_{CCl}

а -- эта работа; $1P_a^{(1)} = 10.92$ эВ (ср.¹⁸); см. также¹⁷

б -- эта работа; $E_{\text{TOT}} = -171.4651$ а.е.

в -- эта работа; $E_{\text{TOT}} = -1843.8710$ а.е.; CF и CCl цис относительно CO ; оптимальная геометрия:
 $\text{CO} = 1.213 \text{ \AA}$, $\text{CCl} = 1.579 \text{ \AA}$, $\text{CC2} = 1.600 \text{ \AA}$,
 $\text{Cl1Cl1} = 1.815 \text{ \AA}$, $\text{Cl1Cl1} = 1.819 \text{ \AA}$, $\text{C2F1} = 1.370 \text{ \AA}$,
 $\text{FC2} = 1.370 \text{ \AA}$, $\text{C1CO} = 120.91^\circ$, $\text{C2CO} = 120.49^\circ$,
 $\text{Cl1Cl1C} = 108.80^\circ$, $\text{Cl1Cl1Cl} = 109.47^\circ$,
 $\text{F1C2C} = 107.66^\circ$, $\text{FC2F} = 108.65^\circ$, при
 $\text{Cl1}(\text{Cl}_2)\text{C1}(\text{CO})\text{C2}(\text{F}_2)\text{F1}$.

10. $(\text{ClCH}_2)_2\text{CO}$

IP_v^a	$\text{CNDO}/2^b$		STO-3G^B	
	$-\epsilon_1$	MO	$-\epsilon_1$	MO
1	2	3	4	5
10.26	8.50	$8a_1$ n_{Cl}	9.77	$25a'$ $n_{\text{O}}, n_{\text{Cl}}$
11.54	13.54	$5b_2$ n_{O}	10.55	$7a''$ n_{Cl}
11.79	13.68	$2a_2$ n_{Cl}	10.83	$24a'$ $n_{\text{Cl}}, n_{\text{O}}$
11.99	15.20	$3b_1$ π_{CO}	10.98	$6a''$ n_{Cl}
13.54	15.20	$7a'$ $n_{\text{Cl}}, \sigma_{\text{CO}}$	11.51	$23a'$ $n_{\text{Cl}}, n_{\text{O}}$
14.64	16.41	$4b_2$ σ_{CCl}	12.40	$5a''$ π_{CO}
15.51	17.43	$2b_1$ n_{Cl}	13.25	$22a'$ σ_{CCl}
16.82	17.73	$6a_1$ $\sigma_{\text{CO}}, n_{\text{Cl}}$	13.62	$21a'$ n_{Cl}
18.78	20.69	$1a_2$ π_{CH_2}	15.84	$20a'$ σ_{CO}

а -- эта работа; $\text{IP}_a^{(1)} = 10.15$ эВ, $\text{IP}_a^{(2)} = 11.33$ эВ

б -- эта работа; $E_{\text{тот}} = -75.1100$ а.е.

в -- эта работа; $E_{\text{тот}} = -1097.5222$ а.е.; оптимальная геометрия: $\text{CO} = 1.215 \text{ \AA}$, $\text{CC} = 1.555 \text{ \AA}$, $\text{HC} = 1.091 \text{ \AA}$, $\text{CCl1} = 1.805 \text{ \AA}$, $\text{CCl2} = 1.810 \text{ \AA}$, $\text{CCO} = 121.43^\circ$, $\text{HCC} = 110.29^\circ$, $\text{Cl1CC} = 110.96^\circ$, $\text{Cl2CC} = 114.03^\circ$ при $\text{Cl1CH}_2(\text{CO})\text{CH}_2\text{Cl2}$, где Cl1 цис и Cl2 транс относительно CO-связи.

II. $\text{cy-Pr}_2\text{CO}$

IP_v^a	STO-3G^b		$\text{HAM}/3^B$	
	-1	MO	-1	MO
9.27	8.56	$9b_2$ n_{O}	9.41	$6b_2$ n_{O}
10.35	9.35	$5b_1$ CO^Γ	10.59	$6b_1$ CO^Γ
11.01	10.58	$8b_2$ $n_{\text{O}}, \sigma_{\text{CC}}$	10.66	$5b_2$ $n_{\text{O}}, \sigma_{\text{CC}}$
			10.71	$2a_2$ σ_{CC}
11.49	10.77	$4a_2$ $\sigma_{\text{CC}}, \text{CH}_2$	10.82	$8a_1$ σ_{CC}
12.80	11.13	$12a_1$ σ_{CC}	12.58	$5b_1$ CH_2
			12.66	$4b_1$ CH_2

Продолжение таблицы I

IP _v ^a	STO-3G ^б		HAM/3 ^в	
	- 1		- 1	
13.50	12.84	11a ₁ 0 _{CO}	13.20	4b ₂
	13.35	4b ₁ CH ₂	13.26	3b ₁ CO ^г
	13.46	3a ₂ CH ₂	13.29	7a ₁ 0 _{CO}
	13.58	3b ₁ CO ^г		
15.21	13.80	7b ₂	14.81	3b ₂
	15.41	10a ₁ $\bar{n}_0$	14.95	6a ₁ $\bar{n}_0$
16.49	16.14	6b ₂	15.60	5a ₁
			15.86	2b ₂
17.62	17.02	9a ₁	16.75	4a ₁

а -- эта работа; IP_a⁽¹⁾ = 9.31 эВ

б -- эта работа; E_{tot} = -341.4237 а.е., см. также I² оптимальная геометрия: CO = 1.22 А, CH = 1.08 А, CC(C₂H₅) = 1.53 А, CC(в цикле) = 1.51 А, CCO = 121.11°

в -- эта работа, STO-3G геометрия

г -- в качестве IP(CO) использовалось значение (10.35 + 13.50) / 2 11.9 эВ

I2. 3-CF₃C₆H₄COMe

IP _v ^a	HAM/3		
	- 1		
9.86	9.41	9.96	10.12
12.47	11.90	12.58	11.61 12.76
13.02	13.07		
15.04			
15.57	15.54	15.62	15.74
16.67	16.98		

а -- настоящая работа, IP_a⁽¹⁾ = 9.61 эВ, IP_a⁽²⁾ = 12.03 эВ.

ти, выведенные на основе независимых энергетических характеристик молекул.

Квантовохимический анализ ФЭ спектров кетонов

Ранее нами^{4, 5, 20} и Кимура с сотр.^{II} показывалось, что в довольно хорошем приближении между последовательными IP молекулы (или групп молекул), определенными энергиями соответствующих MO ($-\epsilon_i$) в рамках применимости теоремы Купманса, соблюдается линейная зависимость типа:

$$IP = a\epsilon_i + b \quad (1)$$

где a и b — постоянные.

В настоящей работе такие зависимости проверены для всех исследуемых молекул и результаты статистической обработки приведены в табл. 2, откуда видно, что хотя по абсолютным значениям вычисленные по Купмансу IP иногда отличаются от экспериментальных на несколько электронвольт, указанная зависимость соблюдается довольно четко. Такие корреляции позволяют^{5, II} в ряде случаев с определенной достоверностью найти в ФЭ спектрах линии, труднодоступные измерению из-за перекрывания полос.

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

Таблица 2 вновь подтверждает явное преимущество метода НАМ/3, специально параметризованного для расчета ФЭ спектров, не только перед простым полуэмпирическим методом

CNDO/2, но и над всеми использованными в настоящей работе неэмпирическими ХФ-расчетами в минимальном и расщепленных базисах (STO-3G, 3-21G). При прочих равных условиях адекватность результатов расчетов ФЭ спектров маленьких молекул и даже анионов по методу HAM/3 успешно конкурируют^{9,21} с таковыми в случае расчетов с использованием пост-хартри-фоковских подходов.

Результаты неэмпирических расчетов из табл. 2 (см. также на рис. 2 корреляционную диаграмму энергий MO, рассчитанных в STO-3G базисе) подтверждают соблюдение эмпирически установленного перфторалкильного эффекта¹⁵ (при замене метильной группы на CF₃-группу все MO постоянной части - центра ионизации - молекулы должны проявить практически параллельный сдвиг без изменения их последовательности и симметрии) для кетонов.

Таблица 2

Регрессионная обработка вычисленных ФЭ спектров - собственных значений энергий (-ε_{ip} по уравнению (I))

№ пп	Молекула	Метод расчета	a	b	r	s	n
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	(CH ₃) ₂ CO	CNDO/2	0.586(0.066)	2.79(1.30)	0.970	0.62	8
		STO-3G	0.860(0.065)	2.51(0.88)	0.983	0.44	8
		3-21G	0.962(0.075)	-0.43(1.11)	0.985	0.42	8
		4-31G	0.981(0.069)	-0.79(1.06)	0.985	0.41	8
		HAM/3	1.269(0.069)	-3.14(0.95)	0.991	0.32	8
2.	F ₂ CO	CNDO/2	0.812(0.058)	0.16(1.31)	0.985	0.62	8
		3-21G	0.921(0.054)	-0.22(1.12)	0.991	0.42	8
		HAM/3	0.965(0.034)	0.56(0.63)	0.996	0.31	8
		STO-3G	0.892(0.040)	4.10(0.64)	0.994	0.39	8
3.	(CF ₃) ₂ CO	CNDO/2	0.810(0.085)	0.42(1.77)	0.978	0.69	9
		STO-3G	1.250(0.027)	-0.16(0.42)	0.998	0.26	9
		HAM/3	1.102(0.024)	-0.89(0.44)	0.998	0.26	9
		3-21G	0.976(0.078)	-1.24(1.47)	0.984	0.53	7
4.	FCH ₂ COCH ₃	CNDO/2	0.828(0.077)	-0.16(1.42)	0.979	0.68	8
		STO-3G	1.202(0.069)	-0.48(0.89)	0.990	0.42	8

Таблица 2 (продолжение)

I	2	3	4	5	6	7	8
		3-21G	0.858(0.033)	0.84(0.55)	0.995	0.29	8
		HAM/3	1.202(0.069)	-0.48(0.89)	0.990	0.42	8
5.	CF_3COCH_3	CNDO/2	0.936(0.077)	-2.10(1.44)	0.987	0.47	7
		STO-3G	1.122(0.062)	0.50(0.82)	0.992	0.33	7
		3-21G	1.028(0.069)	-1.76(1.14)	0.989	0.40	7
		HAM/3	1.084(0.020)	-0.90(0.30)	0.999	0.11	7
6.	$\text{CF}_3\text{COCCl}_3$	CNDO/2	0.877(0.033)	-0.88(0.59)	0.995	0.27	10
		STO-3G	1.253(0.054)	-2.30(0.73)	0.992	0.32	10
7.	$(\text{F}_2\text{CH})_2\text{CO}$	CNDO/2	1.121(0.062)	-4.87(1.18)	0.994	0.40	6
		STO-3G	1.159(0.066)	0.72(0.90)	0.997	0.39	6
		HAM/3	1.276(0.032)	-2.57(0.48)	0.999	0.17	6
8.	$(\text{ClCH}_2)_2\text{CO}$	CNDO/2	0.670(0.091)	3.11(1.46)	0.941	1.01	9
		STO-3G	1.458(0.082)	-3.75(1.00)	0.989	0.44	9
9.	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	CNDO/2	0.476(0.059)	4.92(1.11)	0.943	0.74	10
		3-21G	0.838(0.040)	1.44(0.63)	0.993	0.21	10
		4-31G	0.698(0.077)	3.54(1.19)	0.965	0.47	10
		HAM/3	1.243(0.049)	-2.67(0.68)	0.995	0.18	10
10.	$(\text{CN})_2\text{CO}$	CNDO/2	1.037(0.150)	-3.09(2.63)	0.960	0.61	6
		STO-3G	1.151(0.061)	-0.20(0.83)	0.996	0.18	6
		3-21G	1.233(0.111)	-4.24(1.75)	0.984	0.39	6
		HAM/3	1.177(0.076)	-1.75(1.12)	0.994	0.22	6
11.	$(\Delta)_2\text{CO}$	STO-3G	0.850(0.022)	2.25(0.22)	0.992	0.12	8
		HAM/3	1.127(0.027)	-1.36(0.36)	0.998	0.19	9

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

Можно заметить, что за исключением некоторых деталей между результатами анализа ФЭ спектров рассмотренных в настоящей работе соединений с использованием различных квантовохимических методов есть удовлетворительное согласие. Прак-

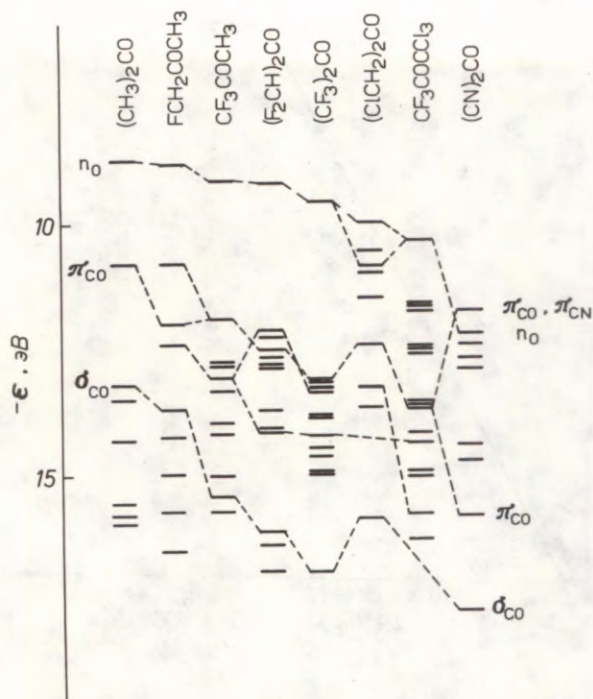


Рис. 2. Корреляционная диаграмма (STO-3G базис) собственных значений энергии карбонилсодержащих соединений X_1X_2CO .

тически все методы расчета предсказывают (см. табл. I) для всех без исключения соединений более или менее существенное смешение орбиталей как одинаковой, так и различной симметрии. Так, существенное взаимодействие орбиталей происходит в случае F_2CO (табл. I, № 3), когда смешивается π_{CO} орбиталь с

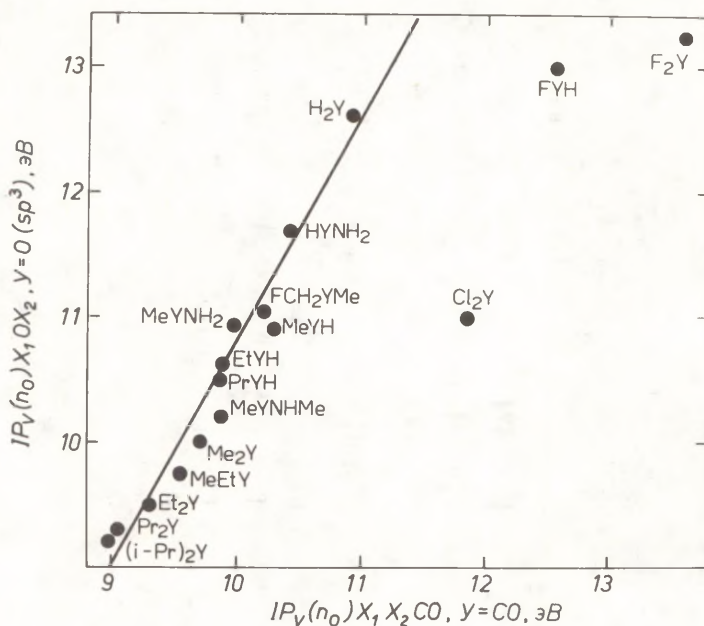


Рис. 3. Сопоставление $IP_V(n_0)$ соединений X_1OX_2 и X_1COX_2 .

n_F орбиталью, что приводит к дестабилизации $\bar{\pi}_{CO}$ МО и приближение ее по энергии к НОМО ($4b_2$ согласно НАМ/3, $5b_2$ для STO-3G и 3-21G базисов) с n_O -характером. Для этого соединения смешиваются также орбитали с характеристиками n_F и $\bar{\sigma}_{CO}$, $\bar{n}_O$ и n_F (на STO-3G уровне возможно и тройное смешивание $\bar{n}_O$, $\bar{\sigma}_{CO}$ и n_F орбиталей. Не исключено, что с учетом сказанного в качестве $IP(\bar{\pi}_{CO})$ следовало бы пользоваться вместо второго $IP(2b_1)$ из ФЭ спектра арифметическим сред-

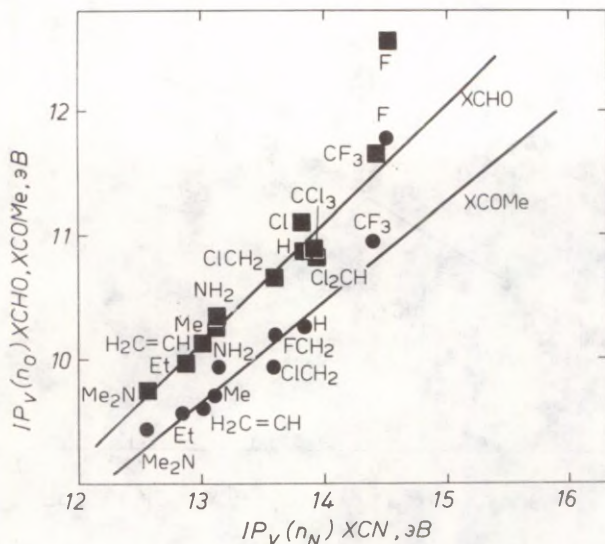


Рис. 4. Сопоставление $IP_V(n_O)$ соединений $MeCOX$ и $XCHO$ с $IP_V(n_N)$ нитрилов XCN .

ним из $2b_1$ и $1b_1$ орбиталей, т.е. $(I_{4,6} + 2I_{1,1})/2 = 17.9$ эВ.

Некоторое гораздо менее существенное смешение n_F и π_{CO} орбиталей предсказывается также для FCH_2COMe , $(CF_3)_2CO$, $(F_2CH)_2CO$ (HAM/3), но не для CF_3COCH_3 и CF_3COCCL_3 . Для последнего соединения CNDO/2 метод (вопреки STO-3G расчетам) предсказывает смешивание π_{CO} и n_{Cl} -орбиталей. Смешение двух орбиталей π -симметрии предсказывается для ацетона, $MeCOEt$, $(CN)_2CO$, CF_3COMe двух b_1 - или (и) n -орбиталей для ацетона, $MeCOEt$ (только CNDO/2 метод), F_2CO , FCH_2COMe , CF_3COMe (CNDO/2), $(CF_3)_2CO$, $(F_2CH)_2CO$, CF_3COCCL_3 и $(ClCH_2)_2CO$. n_F - π_{CH_2} смешение предсказывается для FCH_2COMe (HAM/3 и 3-21G). Для последнего соединения (ср. с F_2CO), вероятно, также (метод HAM/3 и 3-21G базис)

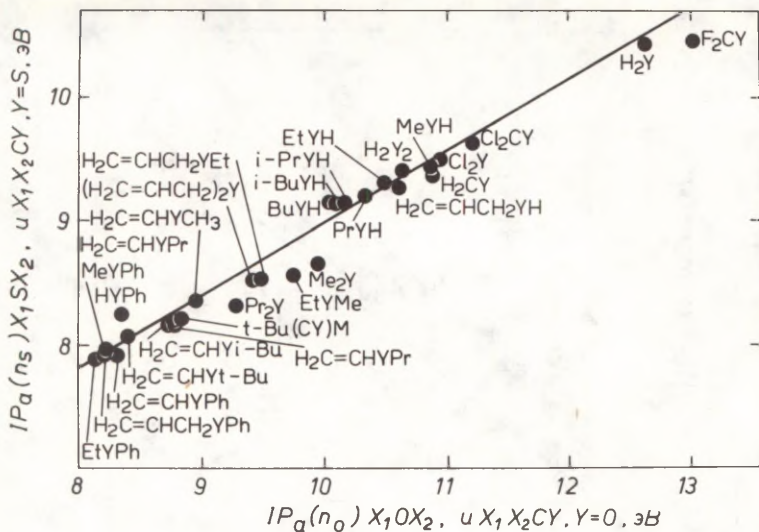


Рис. 5. Сопоставление $IP_{\nabla}(n_0)$ соединений X_1OX_2 и X_1X_2CO с $IP_{\nabla}(n_S)$ для соединений X_1SX_2 и X_1X_2CS .

тройное смешение орбиталей (см. табл. I, № 5).

На основе результатов (см. табл. I) нет, как правило, разногласий относительно n_0 -природы НОМО (исключение составляют 4-31G расчет $MeCOEt$, CNDO/2 расчеты F_2CO , CF_3COCCl_3 , и $(ClCH_2)_2CO$, STO-3G и 3-21G расчеты $(CN)_2CO$).

Из вышесказанного (см. также табл. I) ясно, что несколько сложнее, особенно в случае соединений, для которых квантовохимические методы расчета предсказывают ее смешение с орбиталями других типов, обстоит дело с идентификацией π_{CO} орбитали.

Тем не менее, сравнительный анализ результатов нескольких методов расчета на различных уровнях теории позволяет заметить общие закономерности в локализации МО. С другой стороны, результаты квантовохимической интерпретации ФД-спектров могут быть поддержаны результатами их анализа сопоставления и корреляционных уравнений в рамках эмпирических зависимостей.

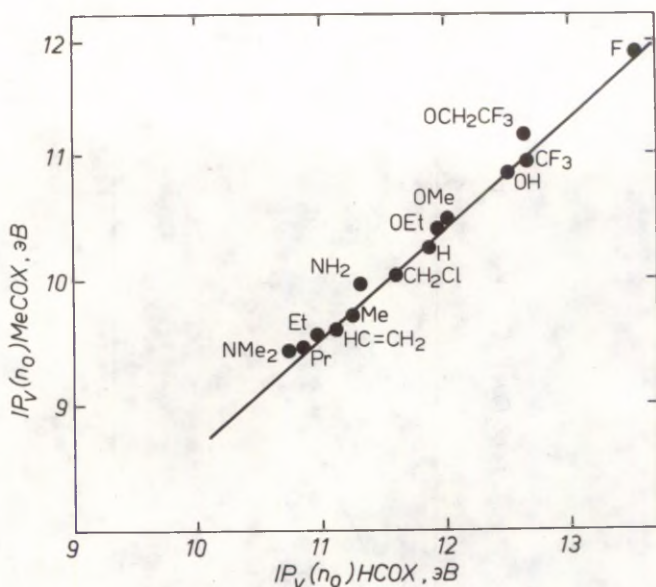


Рис. 6. Сопоставление $IP_V(n_0)$ в двух рядах карбонилсодержащих соединений.

Анализ ФЭ спектров карбонилсодержащих соединений в рамках эмпирической зависимости между строением и потенциалами ионизации

Как установлено ранее³, в гомологическом ряду существует линейная зависимость между сродством к протону $PA(B)$

$$PA(B) = \alpha + \beta IP(B), \quad (2)$$

где α и β — постоянные,

основания B и потенциалом ионизации $IP(B)$, который соответствует отрыву электрона от центра протонизации. Это означает, что уравнению (2) должны удовлетворять лишь значения $IP(B)$, соответствующие орбиталям, наиболее четко локализованным на центре протонизации. Результат регрессионного анализа экспериментальных данных для альдегидов и кетонов

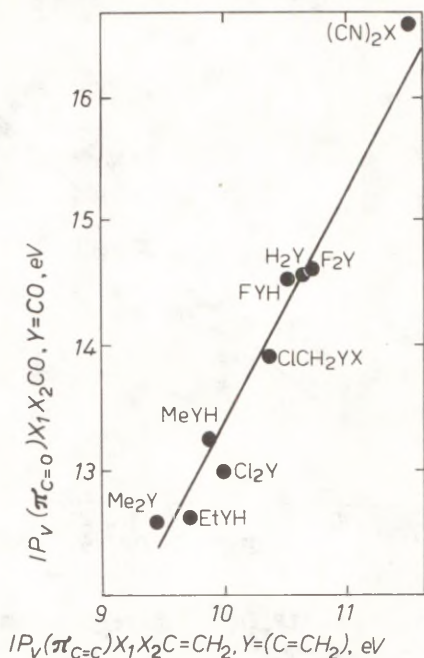


Рис. 7. Сопоставление величин $IP(\tilde{\pi}_{CO})$ карбонилсодержащих соединений X_1X_2CO с величинами $IP(\tilde{\pi}_{C=C})$ для алкенов.

в координатах уравнения (2) выглядит следующим образом:

$$PA(B) = 341.9(6.7) - 0.649(0.029) IP_V(B), \quad (3)$$

$$r = 0.979, \quad n = 22, \quad s = 2.5 \text{ ккал/моль},$$

и $PA(B) = 327.7(6.6) - 0.581(0.029) IP_V(B), \quad r = 0.976,$
 $s = 2.7 \text{ ккал/моль}, \quad n = 22,$

где в скобках представлены статистические погрешности соответствующих коэффициентов регрессии, r — коэффициент корреляции, s — стандартное отклонение и n — число точек в выборке (значения PA см.^{3, 5}).

Анализ взаимосвязи^{3, 5} между IP и определенных методом ЭСХА энергий связи электронов внутренних оболочек $E_B(1sO)$

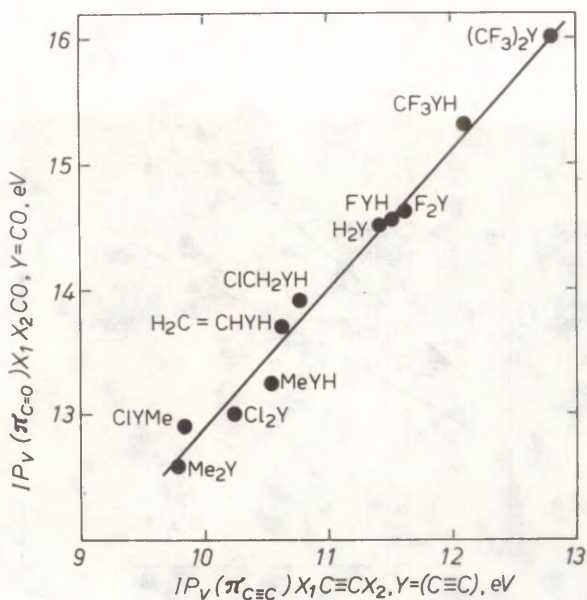


Рис. 8. Сопоставление $IP_V(\pi_{C=O})$ карбонилсодержащих соединений X_1COX_2 и $IP_V(\pi_{C\equiv C})$ замещенных алкинов.

атома кислорода, которая является центром ионизации, приводит для альдегидов и кетонов к следующему уравнению:

$$IP(n_0) = 0.968(0.036)E_B(1sO) - 511.11(14.90); \quad (4)$$

$$r = 0.997, \quad s = 0.22 \text{ эВ}, \quad n = 38.$$

Указанной зависимости (4) не удовлетворяют и резко отклоняются в сторону больших IP галоидангидриды и формальдегиды. Физическая причина таких отклонений не вполне ясна (см. также ниже). По всей вероятности, случайно на эту же прямую ложится точка для CO . При этом обращает на себя внимание тот факт, что наклон прямой соответствующей зависимости (4) практически неотличим от единицы. Это означает, что IP валентных и внутренних оболочек приблизительно оди-

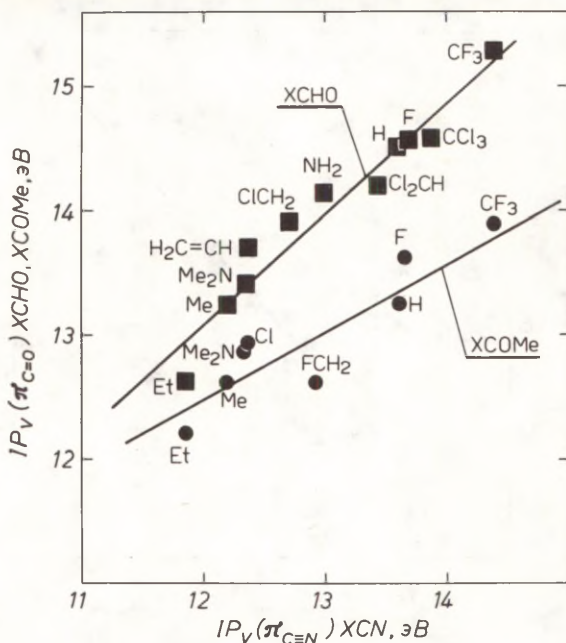


Рис. 9. Сопоставление $IR_V(\pi_{C=O})$ соединений $MeCOX$ и $XCHO$ с $IR_V(\pi_{C\equiv N})$ нитрилов XCN .

наково чувствительны к эффектам строения (на что было нами указано уже ранее в работах^{3, 5}).

В литературе мало внимания обращено на сравнение величин IR со сдвигами частот валентных $O-H$ колебаний фенола при комплексообразовании в растворе CCl_4 ($\Delta\nu_{PhOH}$) (т.н.

В-параметр²³ общей жидкофазной основности растворителей). Ранее показано^{1, 5, 24}, что, как правило, для нескольких классов соединений эти сдвиги увеличиваются симбатно увеличению газофазной основности или по мере уменьшения потенциалов ионизации соответствующих соединений. Можно, однако, показать, что для алкилзамещенных алифатических кетонов

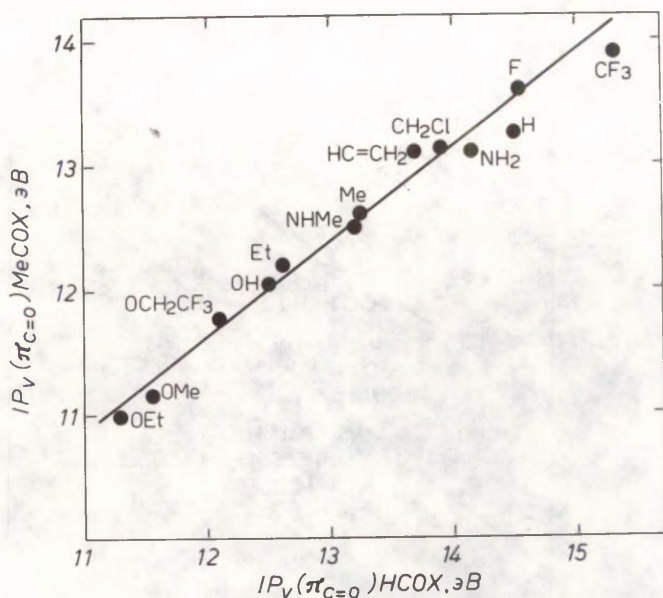


Рис. 10. Сопоставление $IP_V(\pi_{C=O})$ в двух рядах карбонилсодержащих соединений.

$IP(n_0)$ увеличивается симбатно уменьшению их общей основности (ΔV_{PhON}) согласно уравнению:

$$IP(n_0) = 1.74(0.99) - 0.036(0.004)\Delta V_{PhON} \quad (5)$$

$r = 0.959, \quad s = 0.10 \text{ эВ}, \quad n = 6$

Нами также найдено⁵, что в случае указанной серии соединений с повышением абсолютной (газофазной) основности кетонов наблюдается спад их ΔV_{PhON} параметров. Причина этой любопытной аномалии не вполне ясна. Возможно, что она заключается в неодинаковой зависимости величин PA , IP , с одной стороны, и величины V с другой, от фактора поляризуемости^{2, 25}, который играет доминирующую роль при определении газофазной основности и потенциалов ионизации алкилза-

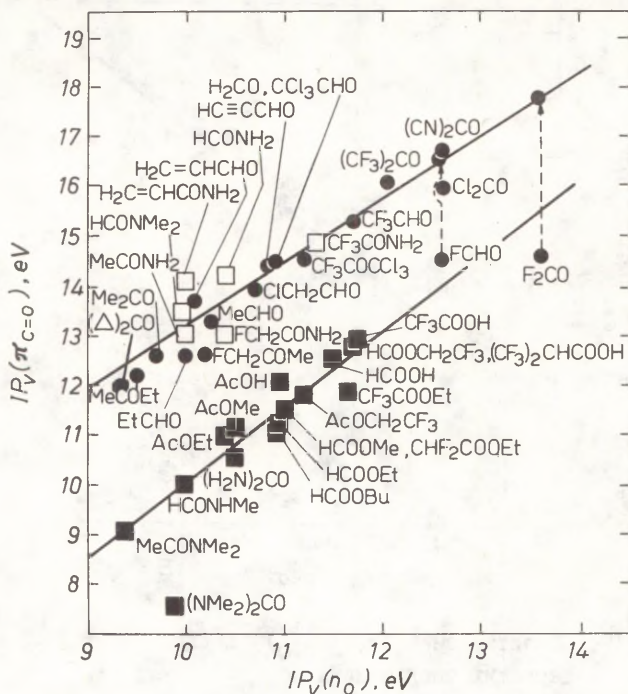


Рис. II. Сопоставление вертикальных потенциалов ионизации $IP(\pi_{0=0})$ и $IP(n_0)$ в рамках ур. (6). Объяснения см. в тексте.

мещенных кетонов. В жидкой фазе, однако, его роль может оказаться мало существенной или даже пренебрежимо малой. Следует заметить, что в случае рассмотрения карбонильных оснований, содержащих электронодонорную группу в α -положении к CO -группе (амиды, сложные эфиры, карбоновые кислоты), такие аномальные взаимосвязи между РА или IP и В не наблюдаются. Проведенный нами анализ показывает, что подобные "аномалии" встречаются и при сопоставлении величин РА или В с химическими сдвигами ^{17}O (см.²⁶ для эксперимен-

тальных данных), напр., в алкилзамещенных производных спиртов, простых эфиров. В последних случаях смещение химических сдвигов кислорода в сторону более слабого поля сопровождается увеличением соответствующих величин ρ_A или уменьшением соответствующих потенциалов ионизации.

Для интерпретации ФЭ-спектров достаточно плодотворным оказался также метод сопоставления ρ_R в рядах сходных соединений^{5, 24}. Действительно, исходя из предположения об инвариантности механизма в рядах соединений $X-Y_1$ и $X-Y_j$ при варьировании природы заместителя X у фиксированных центров ионизации Y_1 и Y_j можно ожидать существования линейных зависимостей типа:

$$\rho_R(X-Y_1) = \alpha' + \beta' \rho_R(X-Y_j), \quad (6)$$

где α' и β' — постоянные.

Точность соблюдения уравнения (6), видимо, указывает на степень подобия центров ионизации Y_1 и Y_j . Если влияние заместителя сводится к замене характера центра ионизации, то меняется и механизм ионизации и такая точка не должна удовлетворять уравнению (6). Формально соотношение такого типа должно соблюдаться, если ρ_R для двух сравниваемых рядов веществ зависит от общих внутренних факторов^{5, 24}.

В табл. 3 собраны результаты статистической обработки данных (см. также рис. 3--II) в рамках уравнения (6). $\rho_R(n_O)$ и (или) $\rho_R(\overline{\pi}_{CO})$ различных карбонилсодержащих соединений (альдегиды, кетоны, амиды, сложные эфиры, карбоновые кислоты, галоидангидриды) сопоставлены с соответствующими ρ_R простых эфиров и спиртов ($\rho_R(n_O)$), алкенов ($\rho_R(\overline{\pi}_{C=C})$), алкинов ($\rho_R(\overline{\pi}_{C\equiv C})$), нитрилов $\rho_R(n_N)$, $\rho_R(\overline{\pi}_{C\equiv N})$ сульфидов ($\rho_R(n_S)$).

Для самих карбонилсодержащих соединений проведен и сравнительный анализ поведения ρ_R , соответствующих орбиталам различной симметрии, n_O и $\overline{\pi}_{CO}$ в рамках уравнения (6) (в данном случае $Y_1=Y_j$).

При статистической проверке уравнения (6) использовались как экспериментальные данные и их интерпретация из литературных оригинальных источников или об-

зоров (см. 5, II, 27—31 для обзора и дальнейших ссылок), так и наши собственные результаты из настоящей серии работ* или других источников. Некоторые из приведенных в табл. 3 зависимостей изображены на рис. 3—II.

Значительный интерес приведенные в табл. 3 зависимости представляют особенно с точки зрения интерпретации ФЭ спектров карбонилсодержащих соединений, содержащих непосредственно к $C=O$ группе электронодонорную группу (атом галоида для галоидангидридов, NH, X_2 и OH группы, соответственно для амидов и сложных эфиров (или карбоновых кислот), которая нередко, наряду с карбонильной группой, может выступать в роли конкурирующего центра ионизации. Ясно, что наличие в молекуле сходных центров ионизации значительно осложняет интерпретацию спектра и создает предпосылку для значительного смешивания орбиталей.

Для проверки определения орбитали n_0 для вышеуказанных карбонилсодержащих соединений сопоставлялись $IP_V(n_0)$ указанных соединений с $IP_V(n_0)$ спиртов и простых эфиров (рис. 3), с $IP_V(n_1)$ нитрилов (рис. 4), с $IP_V(n_S)$ сульфидов (табл. 3, № 6).

В случае указанных сопоставлений точки, соответствующие $IP_V(n_0)$ соединениям, в которых непосредственно к карбонильной группе присоединен галоген ($FCNO$, F_2CO , Cl_2CO , $ClCOMe$, $FCOMe$) не удовлетворяют приведенным в табл. 3 линейностям. Особенно значительны отклонения от линейности на рис. 3, где отклонения точек для $IP(n_0)$ в случае соединений F_2O , FOH и Cl_2O в сторону слишком заниженных значений $IP(n_0)$ составляют, соответственно, 4.0, 2.7 и 3.3 эВ**. Друг-

* Более подробное представление наших экспериментальных данных по ФЭ-спектрам амидов, сложных эфиров и карбоновых кислот как этих, так и литературных данных и анализ можно найти в³². Полученные там результаты учтены при проверке ур. (6) из настоящей работы.

** Несколько меньше такие отклонения в случае сопоставления $IP(n_S)$ сульфидов и $IP(n_0)$ карбонилсодержащих соединений (табл. 3, № 6).

Таблица 3

Статистическая обработка данных по уравнению (6) из
текста^a

№ пп	Сравниваемые ряды сое- динений, типы сопостав- ляемых орбиталей	α'	β'	r	s	n
1	2	3	4	5	6	7
I.	ХНО и ХСН					
а)	n_O, n_N	-2,18 (0,82)	0,947 (0,061)	0,984	0,11	10
б)	$\pi_{C=O}, \pi_{C=N}$	2,41 (1,00)	0,888 (0,076)	0,968	0,20	11
2.	ХСОме, ХСН					
а)	n_O, n_N	-0,67 (1,08)	0,794 (0,080)	0,971	0,13	8
б)	$\pi_{C=O}, \pi_{C=N}$	6,11 (1,29)	0,530 (0,100)	0,908	0,23	8
3.	ХНО и ХСОме					
а)	n_O, n_O	-0,80 (0,47)	1,129 (0,046)	0,987	0,13	17
б)	$\pi_{C=O}, \pi_{C=O}$	-4,02 (0,95)	1,378 (0,075)	0,984	0,23	13
4.	X_1OX_2, X_1X_2CO и $X_1SX_2, X_1X_2CS; n_O, n_S$	-3,36 (0,35)	1,525 (0,039)	0,990	0,13	32
5.	X_1X_2CO и X_1OX_2 n_O, n_O	4,32 (0,39)	0,526 (0,037)	0,974	0,13	13
6.	X_1X_2CO, X_1SX_2 n_O, n_S	2,44 (0,53)	0,823 (0,055)	0,982	0,19	10
7.	X_1X_2CO и $X_1X_2C=CH_2$ $\pi_{C=O}, \pi_{C=C}$	-7,24 (1,19)	2,061 (0,118)	0,985	0,28	11
8.	X_1X_2CO и $X_1C=CH_2$ $\pi_{C=O}, \pi_{C=C}$	1,92 (0,46)	1,101 (0,041)	0,994	0,12	10
9.	X_1X_2CO и X_1X_2CS $\pi_{C=O}, \pi_{C=S}$	6,84 (1,54)	0,524 (0,122)	0,851	0,45	9
10.	X_1X_2CO (альдегиды, ке- тоны, амиды), сравне- ние $\pi_{C=O}, n_O$ см. текст	0,21 (0,86)	1,296 (0,080)	0,967	0,30	20

1	2	3	4	5	6	7
II. X_1COOX_2 , $XCOOH$, сравне- ние $\overline{I_{C=O}}$, n_0		-3,67 (1,81)	1,384 (0,168)	0,916	0,30	15

а) Для обозначений см. текст (α', β) и табл. 2 (г, в, n).

гими словами, например, в случае сравнения $IP(n_0) F_2O$ с $IP(n_0) F_2CO$ уравнению № 4, а из табл. 3 удовлетворяло бы (предполагая, что $IP(n_0)$ для F_2CO составляет 13.6 эВ) значение $IP(n_0) = 17.6$ эВ. Можно отметить, что последнее значение достаточно близко к предложенному³³ значению (16.7 эВ) т.н. потенциалу ионизации локализованной (2p) орбитали (LOIP). Соответствующие гипотетические значения $IP(n_0)$ для FOH и Cl_2O были бы соответственно 15.7 и 14.3 эВ.

Независимо от физической природы таких отклонений $IP(n_0)$ галоидангидридов от прямой линии в координатах ур. (6) свидетельствует о том, что влияние атома галоида, непосредственно связанного к CO -группе, с одной стороны, и к sp^3 кислороду или сере и к CN -группе, с другой, различное. В то же время при сравнении величин $IP(n_0)$ для двух серий ($MeCOX$ и $HCOX$) и сопоставление соединений общей формулы X_1OX_2 и X_1X_2CO с серусодержащими соединениями типа X_1SX_2 и X_1X_2CS (см. рис. 5)) соединений такие отклонения отдельных точек для галоидангидридов не наблюдаются.

Прямые на рис. 7 и 8 позволяют провести проверку правильности отнесения $\overline{I_{CO}}$ орбиталей карбонилсодержащих соединений, проведя сравнение $IP(\overline{I_{CO}})$ с $IP(\overline{I_{C=C}})$ для замещенных алкенов или с $IP(\overline{I_{C\equiv C}})$ для производных алкинов. Видно, что в обоих случаях соблюдаются статистически удовлетворительные линейные зависимости между указанными величинами, что свидетельствует о родственных сравниваемых характеристик и о правильном отнесении полос в ФЭ спектрах. Из табл. 3 видно, что вполне аналогичные линейности соблюдают-

ся и между $IP(\pi_{C=O})$ и $IP(\pi_{C\equiv N})$ (рис. 9), $IP(\pi_{C=O})$ ($HCOX$) и $IP(\pi_{C=O})$ (X_1X_2CO , рис. 6), $IP(\pi_{C=O})$ и $IP(\pi_{C=S})$ (серия 9). При этом важно отметить, что в частном случае сравнения ионизационных потенциалов, соответствующих удалению электрона из орбиталей различной симметрии (n_0 и $\pi_{C=O}$ в случае карбонилсодержащих соединений, n_N и $\pi_{C\equiv N}$ для нитрилов) в одних и тех же молекулах, между указанными величинами также наблюдается определенный параллелизм. Из рис. II, составленного используя интерпретацию ФЭ спектров карбонилсодержащих соединений как из литературных источников, так и из публикаций настоящей серии работ видно, что на одну (верхнюю) прямую ложатся точки для альдегидов, кетонов и некоторых амидов (для последней группы соединений использовалась интерпретация ФЭ спектров из работ^{29, 30} и из работы³²). На другую, почти параллельную с предыдущей, прямую, сдвинутую вниз по оси ординат на ≈ 3 эВ, попадают точки для карбоновых кислот и сложных эфиров, а также для некоторых амидов (для последних использовалась интерпретация спектра, предложенная в оригинальных работах^{34, 35} и рекомендуемая также в источниках^{27, 28}, в то время как F_2CO и $HSOF$ (в качестве $IP(\pi_{C=O})$ использовались вторые IP) не ложатся ни на одну из указанных двух прямых. Наклоны последних показывают, что орбитали $C=O$ связей π -симметрии на 1,3–1,4 раза более чувствительны к влиянию строения молекулы, чем соответствующие орбитали n_0 неподеленных пар кислорода $C=O$ группы.

Виду наличия в молекуле двух взаимодействующих и конкурирующих центров ионизации и из-за весьма существенных трудностей при определении правильной конформации молекулы, анализ ФЭ спектров амидов (как, впрочем, и анализ ФЭ спектров карбоновых кислот, сложных эфиров и ангидридов карбоновых кислот) представляет гораздо более сложную задачу, чем анализ ФЭ спектров альдегидов и кетонов. Поэтому неудивительно, что предложенная в различных работах^{27–30, 32, 34, 35} последовательность МО отличается даже при определении природы и последовательности уже первых двух-трех орбиталей. На рис. II при сопоставлении $IP(n_0)$ и $\pi_{C=O}$ типа для $HCONH_2$, $MeCONH_2$, CF_3CONH_2 , $HCONMe_2$, $HC\equiv CCONH_2$, $H_2C=CHCONH_2$, FCH_2CONH_2 в

качестве $IP(\overline{J}_{C=O})$ использовались (преимущественно на основе интерпретации из работ^{30, 32}) третьи потенциалы ионизации из ФЭ спектра. Если для амидов этой группы ($HCONHMe$, $MeCONHMe$, $(H_2N)_2CO$, $MeCONMe_2$ использовать в качестве $IP(\overline{J}_{C=O})$ третий IP из ФЭ спектра этих соединений³², то и эти амиды ложатся на верхнюю прямую. На правильность такой интерпретации ФЭ спектров этих соединений указывает и обстоятельство, что результаты всех остальных корреляций согласно ур. (6) (см. табл. 3 и рис. 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11) для этих амидов согласуются именно с такой трактовкой соответствующих ФЭ спектров.

Следует заметить, что с использованием для тетраметилкарбамида предложенной нами³² на основе неэмпирических расчетов ($STO-3G$ базис) интерпретации ($IP(\overline{J}_{C=O})$ соответствует четвертая полоса в ФЭ спектре), это соединение также попало бы на общую прямую в координатах ур. (6) на рис. II вместе с альдегидами и кетонами.

Анализ ФЭ спектров карбоновых кислот и их сложных эфиров представляет собой, скорее всего, даже более сложную проблему по сравнению с анализом ФЭ спектров амидов. Дело в том, что в случае амидов, и в отличие от настоящей группы соединений, конкурирующие центры ионизации, как правило, значительно отличаются друг от друга как по энергиям МО неподеленных пар, так и по количеству пар электронов. Ясно, что близость указанных характеристик сходных центров ионизации значительно осложняет интерпретацию спектра и создает предпосылку для значительного смешивания орбиталей.

В классической работе³⁵ первые две полосы в ФЭ спектрах ряда сложных эфиров и уксусной и трифторуксусной кислот интерпретированы как n_O и $\overline{J}_{C=O}$. Сопоставление этих величин в рамках уравнения (6) (см. рис. II, нижняя прямая) приводит по сравнению с альдегидами, кетонами и некоторыми другими соединениями к отдельной прямолинейной зависимости, которая примерно на 3 эВ смещена вниз по оси ординат ($IP(\overline{J}_{C=O})$). Как сказано выше, на эту же прямую попадают по "старой" интерпретации²⁷ и все амиды. Все же следует сказать, что использование приведенного в работах^{29, 30, 32} отнесения $IP(\overline{J}_{C=O})$ (третья орбиталь для $HCOOH$, 4-ая для

уксусной кислоты, 3-ая орбиталь для CF_3COOH), то на рис. II указанные точки переходят на верхнюю прямую, общую с альдегидами, кетонами и, возможно, с некоторыми амидами. Такая интерпретация согласуется также с результатами обработки в рамках ур. (6) данных для других, рассмотренных в табл. 3 серий соединений. В качестве требующей еще дополнительного доказательства рабочей гипотезы можно обратить внимание на факт, что использование на основе данных работы³² арифметического среднего IP из 2-ой и 6-ой IP ($(12.11 + 16.5)/2 = 14.4$) для уксусной кислоты, арифметического среднего из 2-ой и 6-ой IP ($(11.9 + 15.8)/2 = 13.8$) для CCl_2NCOOH , 5-ую IP для $(\text{CF}_3)_2\text{CHCOOH}$ (16.32) и $\text{NCOOCH}_2\text{CF}_3$ (15.26), арифметического средних значений 5-ой и 6-ой IP для CHF_2COOEt ($(15.6 + 16.7)/2 = 16.2$) также приводит к скоплению этих точек на рис. II около верхней прямой. Можно добавить, что если вместо вторых IP для FCNO и F_2CO в качестве $\text{IP}(\overline{\pi}_{\text{C=O}})$ использовать значения арифметических средних, соответственно, для FCNO из 2а" и 1а" МО (16.5 эВ) и для F_2CO из 2b₁ ($\overline{\pi}_{\text{C=O}}, n_{\text{F}}$) и 1b₁ ($n_{\text{F}}, \overline{\pi}_{\text{C=O}}$) МО (17.9 эВ), то и точки для этих двух соединений также попадали бы на указанную верхнюю прямую на рис. II. Такая интерпретация, видимо, не может быть принята, поскольку она противоречит использованной при корреляции величине $\text{IP}(\overline{\pi}_{\text{CO}})$ карбонилсодержащих соединений с $\text{IP}(\overline{\pi}_{\text{C=C}})$ алкенов и $\text{IP}(\overline{\pi}_{\text{C}\equiv\text{C}})$ алкинов, где для FCNO и F_2CO в качестве $\overline{\pi}_{\text{CO}}$ орбитали использовали вторую полосу из ФЭ спектра. Анализ влияния строения на потенциалы ионизации карбонилсодержащих соединений как в рамках "внешних", так и "внутренних" шкал констант заместителей можно найти в наших более ранних публикациях^{2, 5, 36}. Ранее также рассмотрена возможность количественного описания IP карбонилсодержащих соединений в рамках подхода, учитывающего распределение зарядовой плотности (потенциала Маделунга) вокруг центра ионизации³⁷.

Заканчивая весьма краткий обзор результатов анализа ФЭ спектров некоторых классов карбонилсодержащих соединений, следует отметить настоятельную необходимость дальнейшего более обширного комплексного анализа этой проблемы,

используя как квантовохимические расчеты, так и методы сопоставления и корреляционного анализа.

Литература

1. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., т. 20, 45 (1983).
2. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., т. 18, 366 (1981).
3. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., 17, 460 (1980).
4. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 83 (1981).
5. И.А. Коппель. Докторская диссертация, Москва, 1986 г.
6. У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель. Реакц. способн. орган. соедин., 24, 94 (1987).
7. Н.М. Niemeyer, *Tetrahedron*, 33, 1369 (1977).
8. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 43 (1981).
9. L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.*, 52, 63, 69 (1977); L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm, *QCPE*, 12, 393 (1980).
10. J.S. Binkley, R.A. Whiteside, R. Krishnan, R. Seeger, D.J. DeFrees, H.B. Schlegel, S. Topiol, L.R. Kahn, J.A. Pople, *Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, Pa.* 15213, *QCPE*, 406, 437, 446 (1981, 1982).
11. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of the HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Tokyo, New York, Halsted Press, 1981.
12. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, В.А. Пальм. Реакц. способн. орган. соедин., 22, 3 (1985).
13. W.C. Tam, D. Yee, C.E. Brion, J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 4, 77 (1974).
14. а) M.D. Harmony, V.W. Lawrie, R.L. Kuczkowski et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8, 619 (1979).
б) J.H. Callomon, E. Hirota, K. Kuchitsu et al., *Structure Data on Free Polyatomic Molecules*, Landolt-Börnstein, New Series, Group II, Vol. 7, K.H. Hellwege, A. M. Hellwege (Eds.), Springer, Berlin, 1976.

15. G.R. Brundle, M.B. Robin, N.A. Kuebler, H. Basch, J. Am. Chem. Soc., 94, No 5, 1451 (1972).
16. D. Chadwick, Can. J. Chem., 50, No 5, 737 (1972).
17. V.J. Young, K.L. Cheng, J. Chem. Soc., 65, 3187 (1976).
18. B.J. Cocksey, J.H.L. Eland, C.J. Danby, J. Chem. Soc., B1971, 790.
19. M.J.S. Dewar, S.D. Worley, J. Chem. Phys., 50, 654 (1969).
20. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, М.Б. Комизаров. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 21 (1981).
21. E. Lindholm, L. Åsbrink, Molecular Orbitals and their Energies Studied by the Semiempirical HAM Method, Springer Verlag, Berlin, 1985.
22. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер. Кислотность и основность молекул в газовой фазе. Количественные аспекты. Гл. 5 в книге "Ионно-молекулярные реакции органических соединений в газовой фазе. В.А. Мазунов (ред.), АН СССР, г. Уфа, 1987.
23. I.A. Koppel, V.A. Palm, Гл.5 в книге Linear Free Energy Relationships, N.B. Chapman, J. Shorter (Eds.), Plenum, New York, 1972, стр. 203.
24. У.Х. Мельдер, И.А. Коппель. Реакц. способн. орган. соедин., 20, 474 (1983).
25. И.А.Коппель, У.Х. Мельдер, там же, 20, 3 (1983).
26. J.-P. Kintzinger, Oxygen NMR, в книге NMR Basic Principles and Progress, Berlin, Springer, 1981, стр. I.
27. В.И. Вовна, Ф.И. Вилесов. Успехи фотоники. Т. 5, стр. 3, 1975. Изд-во ЛГУ.
28. Б.Д. Хельмер, А.Т. Шуваев, О.Е. Шелепин, Л.Н. Мазалов. Рентгеновские и фотоэлектронные спектры кислородорганических соединений. Ростов-на-Дону. Изд-во РГУ, 1983.
29. W.v. Niessen, G. Bieri, L. Åsbrink, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 21, 175 (1980).
30. L. Åsbrink, A. Svensson, W.v. Niessen, G. Bieri, *ibid.*, 24, 293 (1981).
31. В.И. Нефедов, В.И. Вовна. Электронная структура химических соединений. М., "Наука", 1987.
32. У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер, И.А. Коппель.(в печати) (сообщение 9 из настоящей серии работ).

33. W. Jolly, Acc. Chem. Res., 16, 370 (1983).
34. C.R. Brundle, D.W. Thomas, Chem. Phys. Letters, 3, 292 (1969).
35. D.A. Schweigart, D.W. Turner, J. Am. Chem. Soc., 94, 5592 (1972).
36. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Реакц. способн. орган. соедин., 21, 229 (1984).
37. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер. Там же, 18, 396 (1981).

СО Д Е Р Ж А Н И Е

- А.Н. Г а й д у к е в и ч, Е.Н. С в е ч н и к о в а,
Г. С и м. Реакционная способность производных
фенилантраниловой кислоты. П. Кинетика реакции
щелочного гидролиза производных метилового эфира
4-нитро- N -фенилантраниловой кислоты в бинарном
растворителе диоксан - вода. I 33
- А.Н. Г а й д у к е в и ч, Е.Н. С в е ч н и к о в а,
Г. С и м. Реакционная способность ароматических
и гетероциклических производных гидразина. VI. Ки-
нетика реакции бензоилирования гидразидов 4-нит-
ро-N-(N-фенил)-антраниловых кислот. I 44
- И.В. Ш а х к е л ь д я н, С.С. Г и т и с, А.И. Г л а з.
Влияние фенолов на скорость разложения 6,8-динит-
ро-1,4-диоксаспиро[4,5] дека-6,9-диената натрия... I 56
- Т.Н. С о л о м о й ч е н к о, В.А. С а в ё л о в а,
Т.В. В е д ь, Ю.С. С а д о в с к и й. Нуклео-
фильное замещение у тетракоординационного атома
фосфора. Кинетика и механизм катализируемых пири-
дин N-оксидом реакций OH- и NH-нуклеофилов с
дифенилхлорфосфатом в ацетонитриле. I 62
- Л.П. Д р и ж д, Л.И. Б о н д а р е н к о, М.В. В д о-
в и ч е н к о, В.А. С а в ё л о в а. Влияние
перхлората натрия на кинетику и механизм реакций
гидролиза и аминоллиза N -арилбензимидаилхлоридов
в смеси диоксан - вода (9:1)..... I 78
- Т.Л. П е р в и ш к о, Э.А. П о н о м а р е в а,
Г.Ф. Д в о р к о. Изучение реакций S_N1 с по-
мощью вердазилов. VIII. Кинетика гетеролиза Ph_2CHBr
в циклогексаноне и ацетофеноне. Влияние раствори-

тедя на каталитический эффект перхлората.....	196
А.Д. Сидельковский, С.И. Орлов, Л.Н. Марголин, А.Ф. Васильев, А.Д. Чимишкян. Кинетика сольволиза фосгена в алифатических спиртах.....	204
У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коп- пель. Фотоэлектронные спектры молекул. 8. Ке- тоны.....	214

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XXIV. Вып. 2(86). Июнь 1987.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Оликооли, 18.

Ответственный редактор В. Палым.

Подписано к печати 8.12.1987.

МВ 11863.

Формат 60x84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 7,44.

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

Тираж 400.

Заказ № 1027.

Цена 1 руб. 40 коп.

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