

ности делокализуется за пределы углерода группы $C=O$, что в большинстве проводившихся квантовохимических расчетов завышено разделение зарядов в этой группе.

1. Полежаков О. Х., Максютин Ю. К. Перенос заряда в комплексах донорно-акцепторного типа // Успехи химии.— 1976.— 45, № 12.— С. 2097—2120.
2. Bond orbital models. I. / V. Barone, J. Donady, Y. Ellinger, R. Subra // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 2.— 1979.— 75, N 12.— P. 1597—1611.
3. Розен А. М., Клименко Н. М., Крупнов Б. В. Электронная структура амидов карбоновых кислот // Журн. физ. химии.— 1989.— 63, № 5.— С. 1239—1248.
4. Hopkinson A., Czimedia I. An ab initio study of the effect of substituents on protonation of the carbonyl group // Can. J. Chem.— 1974.— 52, N 4.— P. 546—554.
5. Коппель И. А., Мельдер У. Х. Расчеты свойств молекул по методу ППДП/2 // Реакцион. способность орган. соединений.— 1981.— 18, № 3.— С. 396—418.
6. The role of resonance and inductive effects in the acidity of carboxylic acids / M. SiggeI, A. Streitwieser, J. Thomas, T. Thomas // J. Amer. Chem. Soc.— 1988.— 110, N 24.— P. 8022—8028.
7. Коулсон Ч. Валентность.— М.: Мир, 1965.— 426 с.
8. Боровиков Ю. Я. Диэлектрометрия в органической химии.— Киев: Наук. думка, 1987.— 216 с.
9. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь.— Новосибирск: Изд-во АН СССР, 1962.— 196 с.
10. Kilb R., Chun-Chia Lin, Wilson E. Calculation of energy levels for internal torsion and over-all—rotation. II // J. Chem. Phys.— 1957.— 26, N 6.— P. 1695—1703.
11. Kawachima Y., Kozima K. The dipole moment of benzaldehyde // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1974.— 47, N 11.— P. 2879—2880.
12. Kim Hyunyoung, Keller R., Gwinn W. Dipole moment of formic acid HCOON and HCOOD // J. Chem. Phys.— 1962.— 37, N 12.— P. 2748—2750.
13. Керби Э. Аномальный эффект кислородсодержащих соединений.— М.: Мир, 1985.— 171 с.
14. Егоров Ю. П. Строение и спектроскопические свойства органических соединений со связью $\Delta=N$.— Киев: Наук. думка, 1987.— 252 с.
15. Bellamy L., Williams R. Infrared spectra and polar effects. VII // J. Chem. Soc.— 1957.— N 10.— P. 4294—4304.
16. Fayet J.-P., Mermillod-Blardet D., Mauret P. Etude de la correlation entre les moments dipolaire de liaison et les frequences infrarouges // C. r. Acad. Sci. Ser. C.— 1971.— 272, N 8.— P. 716—719.
17. Боровиков Ю. Я., Шманько М. И., Золотун Л. И. Физико-химическое исследование взаимодействия альдегидов с различными донорами протонов // Журн. общ. химии.— 1977.— 47, № 8.— С. 1904—1910.
18. Герентьев В. А. Термодинамика водородной связи.— Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1973.— 258 с.
19. Карякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях.— М.: Наука, 176 с.
20. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Под ред. Дж. Сегала.— М.: Мир, 1980.— Т. 2.— 372 с.

НИЦ «Сонар» Ин-та кибернетики АН УССР,
Киев.

Поступила 14.05.90

УДК 547.82

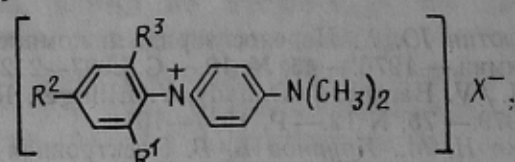
С. Г. Шейко, Т. П. Кулишова, А. А. Дубовая

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ 1-АРИЛ-4-(ДИМЕТИЛАМИНО)ПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Кондуктометрическим методом в ацетонитриле определены константы диссоциации (K_d) солей 1-арил-4-(диметиламино)пиридиния. Полученные значения K_d позволяют сделать вывод о том, что исследуемые соли являются сильными электролитами и в отличие от N-ацилимидазолиевых и тетраалкиламмониевых солей величины констант диссоциации не проявляют чувствительности к природе аниона соли и заместителей в бензольном и пиридиновом кольцах.

© С. Г. Шейко, Т. П. Кулишова, А. А. Дубовая, 1991

Ранее нами были синтезированы четвертичные соли I—VI на основе активированных производных бензола и 1-арил-4-(диметиламино)пиридина общей формулы



I: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{NO}_2$, $\text{R}^3=\text{H}$, $\text{X}=\text{F}$; II: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{NO}_2$, $\text{R}^3=\text{H}$, $\text{X}=\text{Cl}$; III: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{NO}_2$, $\text{R}^3=\text{H}$, $\text{X}=\text{I}$; IV: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{NO}_2$, $\text{R}^3=\text{H}$, $\text{X}=\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$; V: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{NO}_2$, $\text{X}=\text{Cl}$; VI: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CF}_3\text{SO}_2$, $\text{R}^3=\text{H}$, $\text{X}=\text{Cl}$.

Определены их физико-химические характеристики [1, 2]. Препаративным методом установлены их арилирующие свойства в реакции с пиперидином [2].

Кинетические исследования арилирующей способности изучаемых солей в неводных растворителях, особенно в высокополярных, значительно затруднены из-за отсутствия данных об исходном состоянии этих соединений (не изучен характер катион-анионного взаимодействия в них, не определены константы диссоциации солей на ионы). Развитие кинетических исследований требовало изучения состояния 1-арил-4-(диметиламино)пиридиниевых солей в растворе ацетонитрила, что нами

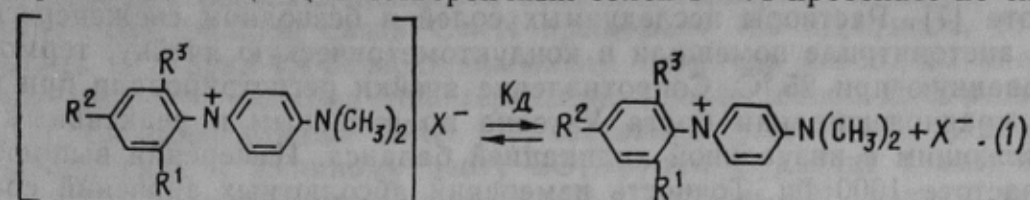
Таблица 1'

Удельная электропроводность (κ), константы диссоциации и степень диссоциации солей I—VI в ацетонитриле ($t=25^\circ\text{C}$)

Соединение	$C \cdot 10^4$, моль/л	$\kappa \cdot 10^5$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$C/\kappa \cdot 10^3$	$K_d \cdot 10^3$, моль/л	α
I	1,00	0,460	21,83	9,349	0,990
	2,00	0,899	22,25		0,979
	3,00	1,322	22,52		0,970
	4,00	1,754	22,73		0,960
	5,00	2,190	22,83		0,951
	6,00	2,613	22,96		0,943
II	1,00	0,524	19,08	5,512	0,982
	2,00	1,017	19,68		0,966
	3,00	1,497	20,04		0,951
	4,00	1,986	20,14		0,936
	5,00	2,450	20,41		0,923
III	1,00	0,388	25,77	5,636	0,983
	2,00	0,764	26,18		0,967
	4,00	1,481	27,11		0,938
IV	1,00	0,504	19,84	4,368	0,978
	2,00	0,972	20,58		0,958
	4,00	1,917	20,94		0,922
	5,00	2,311	21,65		0,906
V	1,00	0,571	17,51	4,517	0,979
	2,00	1,097	18,23		0,964
	4,00	2,131	18,77		0,924
	5,00	2,638	18,95		0,909
VI	1,00	0,520	19,23	5,891	0,984
	2,00	1,009	19,82		0,968
	3,00	1,497	20,04		0,954
	4,00	1,964	20,37		0,940
	5,00	2,430	20,58		0,928
	6,00	2,871	20,90		0,914
	7,00	3,330	21,02		0,903

и было выполнено кондуктометрическим методом. Результаты этих исследований представлены в настоящей работе.

Процесс диссоциации четвертичных солей I—VI протекает по схеме



Значения удельной электропроводности (κ) при различных концентрациях солей I—VI в ацетонитриле при 25 °С приведены в табл. 1. Для вычисления констант диссоциации (K_d) было применено уравнение Крауса — Брея, статистические параметры которого представлены в табл. 2. Как следует из данных табл. 1, степень диссоциации (α) при концентрациях солей I—VI 10^{-4} — 10^{-3} моль/л, используемых в кинетических измерениях, лежит в пределах 0,90—0,99, т. е. соли I—VI в пределах изучаемых концентраций находятся в ацетонитриле преимущественно в виде свободных ионов. Это было подтверждено данными УФ спектроскопии. Спектры всех соединений I—IV имеют полосу поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 293$ нм, которая обусловлена одинаковой катионной частью.

Интересно было сопоставить рассчитанные константы диссоциации соединений I—VI в ацетонитриле с аналогичными величинами для четвертичных солей, производных имидазола [3, 4], N-этилпиридиния [5] и тетраалкиламмония [6] (табл. 3). Наиболее сильными электролитами из числа представленных в табл. 1 и 3 являются N-ацилимидазолиевые соли. Следует отметить, что константы диссоциации этих соединений в значительной степени зависят от природы аниона. Тетраалкиламмониевые соли менее диссоциированы по сравнению с имидазолиевыми, и на величине констант диссоциации не прослеживается влияние аниона соли. Анализ констант диссоциации пиридиниевых солей показывает, что они малочувствительны к влиянию аниона соли, к природе

Таблица 2

Статистические параметры уравнения Крауса — Брея по экспериментальным данным табл. 2

Соединение	$1/\lambda_{\infty} \cdot 10^2$	$1/(\lambda_{\infty} \cdot K_d)$	R	S
I	$2,17 \pm 0,11$	$50,56 \pm 6,64$	0,980	0,001
II	$1,89 \pm 0,02$	$65,12 \pm 0,60$	0,962	0,001
III	$1,95 \pm 0,29$	$87,06 \pm 0,79$	0,964	0,002
IV	$2,54 \pm 0,25$	$45,10 \pm 0,98$	0,990	0,002
V	$1,73 \pm 0,22$	$66,27 \pm 1,22$	0,973	0,002
VI	$1,91 \pm 0,01$	$61,79 \pm 4,64$	0,993	0,001

Таблица 3

Константы диссоциации для некоторых четвертичных солей в ацетонитриле ($t = 25$ °С)

Соль	K_d , моль/л
1-N,N-Диметилкарбамил-3-метилимидазолийхлорид	$1,05 \cdot 10^{-2}$
1-N,N-Диметилкарбамил-3-метилимидазолийперхлорат	$1,60 \cdot 10^{-1}$
1-N,N-Диметилкарбамил-3-метилимидазолийтетрафенилборат	$9,89 \cdot 10^{-1}$
2-(2,4-Динитрофенилокси)-1-этилпиридинийтетрафенилборат	$5,55 \cdot 10^{-3}$
Тетраэтиламмонийхлорид	$1,94 \cdot 10^{-2}$
Тетраэтиламмонийбромид	$1,82 \cdot 10^{-2}$
Тетраэтиламмонийиодид	$3,39 \cdot 10^{-2}$

заместителей как в пиридиновом, так и в ароматическом кольце и лежат в пределах $(4-9) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Константы диссоциации определяли по методике, приведенной в работе [7]. Растворы исследуемых солей в безводном свежеперегнанном ацетонитриле помещали в кондуктометрическую ячейку, термостатированную при 25 °С. Сопротивление ячейки регистрировали при ручном уравнивании моста Уитсона по активным и реактивным составляющим с визуальной индикацией баланса. Измерения выполнены на частоте 1000 Гц. Точность измерений абсолютных значений сопротивления 0,1 %. Воспроизводимость результатов 0,01 %. Расчеты проводили по уравнению Крауса — Брея [8].

1. Шейко С. Г., Митченко Е. С., Тицкий Г. Д. Четвертичные соли на основе 2,4-динитропроизводных бензола и 4-N,N-диметиламинопиридина // Укр. хим. журн.— 1986.— 52, № 9.— С. 988—990.
2. Соли N-арил-4-диметиламинопиридиния и их арилирующие свойства / Р. В. Визгерт, С. Г. Шейко, Т. П. Кулишова и др. // Журн. орган. химии.— 1987.— 23, № 1.— С. 185—189.
3. Исследование диссоциации N-ацилимидазолиевых солей в неводных средах методом ПМР-спектроскопии / С. А. Лапшин, Л. М. Капкан, А. Ю. Червинский и др. // Докл. АН СССР.— 1984.— 278, № 6.— С. 1405—1407.
4. Исследование структуры и состояния N-ацилимидазолиевых солей в неводных средах методами ИК- и ПМР-спектроскопии / С. А. Лапшин, Л. М. Капкан, А. Ю. Червинский и др. // Журн. орган. химии.— 1985.— 21, № 7.— С. 1389—1396.
5. Тицкий Г. Д., Митченко Е. С., Дубовая А. А. Изучение кинетики реакции тетрафенилбората 2-(2,4-динитрофенилокси)-N-этилпиридиния с ароматическими аминами в ацетонитриле // Там же.— 1988.— 24, № 9.— С. 2156—2161.
6. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов.— М.: Химия, 1976.— 488 с.
7. Качурин О. И. Кондуктометрическое исследование тройной системы трифторуксусная кислота—серная кислота—вода // Укр. хим. журн.— 1972.— 38, № 1.— С. 22—30.
8. Фиалков Ю. А., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов.— Л.: Химия, 1973.— 375 с.

Донец. политехн. ин-т,
Ин-т физико-орган. химии и углехимии АН УССР, Донецк

Поступила 06.07.90

УДК 548.737:541.6:547.241

В. В. Пироженко, А. Н. Чернега, И. Е. Болдескул

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТОПОМЕРИЗАЦИИ 2,6-ДИИЗОПРОПИЛ-N-ПАРА-ХЛОРО-ФЕНИЛТИО-1,4-БЕНЗОХИНОНИМИНА

Проведен рентгеноструктурный анализ 2,6-диизопропил-N-пара-хлор-фенилтио-1,4-бензохинонимина (I). Кристаллы моноклинные, $a=5,879$, $b=17,705$, $c=18,046$ Å, $\beta=107,70^\circ$, $Z=4$, федоровская группа $P2_1/c$. Центральная группировка $C=N-S-C$ плоская, ее геометрические параметры: $C=N$ 1,306, $N-S$ 1,658, $S-C$ 1,760 Å, CNS 120,5, NSC 100,5°. Распределение длин связей указывает на сопряжение атома серы с хинониминным фрагментом. Методом динамического ЯМР на основе полного анализа формы линии определены термодинамические параметры процесса топомеризации соединения I, а также других хинониминных, содержащих заместители $R=Ar$, SO_2Ar у атома азота. Обнаруженная симбатность изменений величин $\Delta G^\ddagger_{298 K}$ с изменением валентного угла $C=N-R$ свидетельствует об инверсионном механизме изомеризации в этих соединениях.

© В. В. Пироженко, А. Н. Чернега, И. Е. Болдескул, 1991