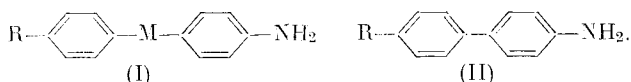


Академик АН УССР Л. М. ЛИТВИНЕНКО, А. Ф. ПОПОВ,  
Р. С. ПОПОВА, Л. А. ПЕРЕЛЬМАН

## О ХАРАКТЕРЕ ПРОВОДИМОСТИ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНОГО МОСТИКОВОГО АТОМА АЗОТА

Выявление закономерностей в передаче электронных эффектов через различные атомы и атомные группировки имеет большое значение для развития теории реакционной способности органических соединений. Особый интерес эта проблема приобретает в том случае, когда в качестве передающих звеньев выступают гетероатомы (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). При количественном исследовании электронной проводимости в ряду протяженных молекулярных систем нами было обнаружено (<sup>1</sup>, <sup>3</sup>, <sup>4</sup>), что мостиковый гетероатом М, обладающий неподеленными парами электронов, в соединениях типа I не только не ослабляет электронное взаимодействие между заместителем R и функциональной аминогруппой по сравнению с безмостиковыми соединениями типа II, но даже способствует значительному увеличению этого взаимодействия



Данное явление, названное положительным мостиковым эффектом (п.м.э.) (<sup>1</sup>), обусловлено комбинированной передачей электронного влияния заместителя: по индукционному механизму через всю систему и механизму электронодонорного сопряжения мостикового гетероатома с каждым из бензольных ядер (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>).

Поскольку относительная проводимость рассматриваемых систем существенно зависит от способности мостиковой группировки вступать в указанное сопряжение (<sup>2</sup>, <sup>4</sup>), представляло интерес оценить проводимость в таких соединениях, где электронная пара мостикового гетероатома смещена к одному из соседних фрагментов системы. При этом сам гетероатом вследствие электронного дефицита на нем приобретает некоторый положительный заряд.

В качестве объектов исследования нами выбраны следующие реакционные серии: нуклеофильное замещение галогена в анилидах бромуксусной кислоты ( $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_2\text{Br}$ ) и основность производных 4-аминотрифениламина ( $4'\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Ar})\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ).

В анилидах бромуксусной кислоты мостиковый атом азота находится в сильном сопряжении с карбонильной группой, в результате чего его электронная пара уже не может активно взаимодействовать с бензольным ядром (см. (<sup>3</sup>)). Данные по скорости реакций этих соединений с анилином и пиридином в нитробензоле представлены в табл. 1. Влияние структуры арильного радикала в  $\alpha$ -бромацетанилидах количественно описывается уравнением Гаммета — Тафта. Соответствующие прямые имеют вид:

$$\lg k = -(4.63 \pm 0.01) + (0.134 \pm 0.011)\sigma^0 \quad (s = 0.007; r = 0.991) \quad (1)$$

б) для реакции с пиридином

$$\lg k = -(3.65 \pm 0.01) + (0.113 \pm 0.022)\sigma^0 \quad (s = 0.015; r = 0.960). \quad (2)$$

Таблица 1

Константы скорости ( $k \cdot 10^5$  л/моль·сек) взаимодействия \*  $\alpha$ -бромацетанилидов \*\*  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHCOSCH}_2\text{Br}$  с анилином и пиридином в нитробензоле при 25°

| № п.п. | R                   | Анилин      | Пиридин    |
|--------|---------------------|-------------|------------|
| 1      | 4-CH <sub>3</sub> O | 2,20 ± 0,02 | 22,3 ± 0,6 |
| 2      | H                   | 2,36 ± 0,04 | 22,5 ± 0,7 |
| 3      | 3-Cl                | 2,57 ± 0,04 | 24,9 ± 0,4 |
| 4      | 3-NO <sub>2</sub>   | 2,91 ± 0,04 | 27,6 ± 0,4 |

\* Методика кинетических измерений и обработки результатов описана в (°).

\*\* Синтез и очистку веществ производили в соответствии с (°, ?).

Таблица 2

Величины  $pK_a^*$  аминов  $4'\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N(Ar)C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  в 45% (по весу) водном дioxане при 25°

| № п.п. | R                  | Ar                                                | $pK_a$          |
|--------|--------------------|---------------------------------------------------|-----------------|
| 1      | 4'-NH <sub>2</sub> | 4''-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 5,30 ± 0,04 *** |
| 2      | 4'-NH <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | 4,67 ± 0,02 *** |
| 3      | H                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | 3,97 ± 0,01     |
| 4      | H                  | 4''-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 3,47 ± 0,06     |
| 5      | 4'-NO <sub>2</sub> | 4''-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 3,31 ± 0,08     |

\* Методика измерений и обработки результатов описана в (°).

\*\* Синтез и очистка веществ описаны в (°, ?).

\*\*\* Приведены первые константы основности.

Полученные величины  $\rho^0$  (0,134 и 0,113) свидетельствуют о чрезвычайно малой интенсивности взаимодействия заместителя R с реакционным центром в рассматриваемых соединениях. Изолирующее действие мостикового атома азота в них особенно четко обнаруживается на фоне величин  $\rho^0$  для реакций соответствующих безмостиковых соединений — производных фенацилбромида ( $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Br}$ ) — с этими же нуклеофилами (0,594\* и 0,393\*). Сопоставление приведенных данных показывает, что мостиковый атом азота, находящийся рядом с карбонильной группой, ослабляет электронную проводимость системы почти в 4 раза.

При рассмотрении основности производных 4-аминотрифениламина (табл. 2) с точки зрения настоящей работы наибольший интерес представ-

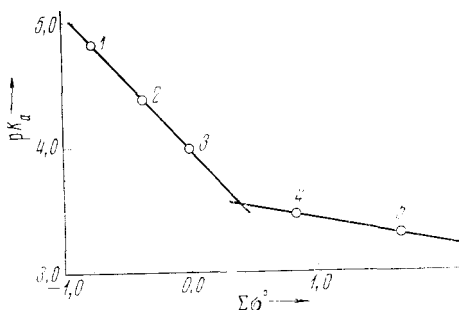


Рис. 1. Корреляция между величиной  $pK_a$  для аминов  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N(Ar)C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  и  $\Sigma\sigma^0$  их арилов, присоединенных к мостиковому атому азота. Для соединений №№ 1 и 2 в коррелируемые величины  $pK_a$  введены статистические поправки — 0,48 и — 0,30 соответственно (1°). Нумерация точек соответствует соединениям в табл. 2

ляют вещества №№ 4 и 5. Последние амины можно рассматривать как соединения типа I, где в качестве мостика M выступает (4''-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)N-группа. Как следует из полученных результатов, наличие *p*-нитрофенильного заместителя у мостикового атома азота способствует столь сильному смещению электронов с него, что влияние 4'-заместителя на реакционный центр здесь значительно уменьшено по сравнению с соединениями №№ 1–3. График, отражающий корреляцию величин  $pK_a$  производных 4-аминотрифениламина от  $\Sigma\sigma^0$  для арилов, присоединенных к мостиковому атому азота, имеет излом (см. рис. 1). Левая ветвь этого графика описывается уравнением

$$pK_a = (3,96 \pm 0,01) - (1,12 \pm 0,04)\Sigma\sigma^0 \quad (s = 0,020; r = 0,998), \quad (3)$$

а проведенная через две точки правая ветвь — соотношением

$$pK_a = 3,63 - 0,20\Sigma\sigma^0. \quad (4)$$

\* Рассчитано по данным (6).

Коэффициенты проводимости атома азота, рассчитанные из различных реакционных серий \*

| № п.п. | Реакционная серия, $\rho_M^0$<br>(для мостиковых соединений)                                                            | Эталонная реакционная серия, $\rho_{ст}^0$<br>(безмостиковые соединения)                                               | $\rho_{отн} = \frac{\rho_M^0}{\rho_{ст}^0}$<br>( $Z_N^{кр}$ ) |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 1      | $ArNHCOCH_2Br + C_6H_5NH_2 \rightarrow$<br>$\rightarrow ArNHCOCH_2NHC_6H_5 + HBr$ ,<br>нитробензол, $\rho^0 = 0,134$    | $ArCOCH_2Br + C_6H_5NH_2 \rightarrow$<br>$\rightarrow ArCOCH_2NHC_6H_5 + HBr$ , нитро-<br>бензол, $\rho^0 = 0,594$ **  | 0,23                                                          |
| 2      | $ArNHCOCH_2Br + C_5H_5N \rightarrow$<br>$\rightarrow ArNHCOCH_2NC_5H_5 \cdot Br^-$ , нитро-<br>бензол, $\rho^0 = 0,113$ | $ArCOCH_2Br + C_5H_5N \rightarrow$<br>$\rightarrow ArCOCH_2NC_5H_5 \cdot Br^-$ , нитробен-<br>зол, $\rho^0 = 0,393$ ** | 0,29                                                          |
| 3      | $Ar_2NC_6H_4NH_3^+ \rightleftharpoons H^+ + Ar_2NC_6H_4NH_2$ ;<br>45% водный диоксан, $\rho^0 = -0,20$ ***              | $ArC_6H_4NH_3^+ \rightleftharpoons H^+ + ArC_6H_4NH_2$ , 45%<br>водный диоксан, $\rho = -0,96$ ***                     | 0,21                                                          |
| 4      | $ArNH_2CH_2COOH \rightleftharpoons H^+ +$<br>$+ ArNH_2CH_2COO^-$ , вода, $\rho = 0,110$ (14)                            | $ArCH_2COOH \rightleftharpoons H^+ + ArCH_2COO^-$ , во-<br>да, $\rho = 0,489$ (12)                                     | 0,22                                                          |

\* Использованы данные, полученные при 25°. \*\* Рассчитано по данным (6).

\*\* Для правой ветви рисунка.

\*\*\* Рассчитано по данным (12) для диссоциации аминов  $ArNH_3^+$  с учетом электронной проводимости бензольного ядра ( $\pi' = 0,27$  (13)).

Обнаруженный излом графика следует связывать не с изменением механизма рассматриваемого процесса, а с достижением критического значения  $\Sigma\sigma^0$ , когда исчерпывается способность гетероатома к электродонорному сопряжению, в результате чего такой гетероатом должен выступать уже в качестве изолятора электронного взаимодействия между заместителем и реакционным центром (<sup>2, 3, 9, 11</sup>).

Сравнение полученных величин  $\rho^0$  с аналогичным значением для производных 4-аминобифенила (соединения типа II) показывает, что мостиковый атом азота может по-разному влиять на интенсивность взаимодействия между заместителем и реакционным центром. Когда к гетероатому присоединены заместители, не обладающие сильными электроакцепторными свойствами, электронная проводимость мостиковой системы ( $\rho^0 = -1,12$  в уравнении (3)) превышает по абсолютному значению проводимость стандартной безмостиковой системы ( $\rho = -0,96$  (табл. 3)), т. е. здесь отчетливо проявляется п.м.э. Если же электронная плотность на атоме азота существенно понижена, то проводимость системы резко падает. Это следует как из абсолютного значения полученной величины  $\rho^0$  в уравнении (4), так и из коэффициента проводимости  $\rho_{отн}$ , равного 0,21 (табл. 3). Поскольку указанные коэффициенты характеризуют электронную проводимость системы после достижения критического значения  $\Sigma\sigma^0$  (для системы трифениламина правая ветвь на рис. 1), то их следует обозначить как  $Z_N^{кр}$ . Значения  $Z_N^{кр}$ , вычисленные по всем рассматриваемым реакционным сериям, представлены в табл. 3. Там же приведена аналогичная величина, рассчитанная нами на основании данных по диссоциации карбоновых кислот типа  $ArNH_2CH_2COOH$ .

Из анализа результатов табл. 3 следует, что независимо от характера реакционной серии (электрофильная реакционная способность анилидов бромуксусной кислоты (№№ 1 и 2), основность аминов (№ 3), диссоциация карбоновых кислот (№ 4)), а также положения электроакцептора, стягивающего электронную плотность с мостикового атома азота (этот электроакцептор может находиться в цепи, соединяющей мостик с реакционным центром, как в №№ 1 и 2; он может быть и вне этой цепи,

как в случае №№ 3 и 4), электронная проводимость атома азота в рассматриваемых сериях практически совпадает\*. Средняя величина  $Z_N^{кр}$ , вычисленная по всем четырем реакционным сериям, равна  $0,24 \pm 0,02$  и значительно (в 1,6 раза) уступает коэффициенту индуктивной проводимости метилепоного звена ( $0,388$  (<sup>2</sup>)).

Таким образом, мостиковый гетероатом, способность которого к электронодонорному сопряжению уже исчерпана, не только не увеличивает взаимодействие между заместителем и реакционным центром по сравнению с безмостиковой системой, как это наблюдается при проявлении п.м.э., но даже существенно (более чем в 4 раза) уменьшает его.

Донецкое отделение физико-органической химии  
Института физической химии им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук УССР

Поступило  
24 VIII 1972

Донецкий государственный университет

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. М. Литвищенко, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1737. <sup>2</sup> В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., 1967, гл. VII. <sup>3</sup> Р. С. Попова, Кандидатская диссертация, Донецк, 1970. <sup>4</sup> Л. М. Литвищенко, А. Ф. Попов и др., Реакцион. способн. орг. соед., 5, 774 (1968). <sup>5</sup> R. Nuisgen, I. Ugi et al., Lieb. Ann., 586, 30 (1954). <sup>6</sup> Л. М. Литвищенко, Л. А. Перельман, Реакцион. способн. орг. соед., 8, 331 (1971). <sup>7</sup> C. Bischoff, Ber., 34, 2125 (1901); Синтезы орг. препаратов, 1, ИЛ, 1949, стр. 476; F. Kröhnke, H. Külber, Ber., 70B, 538 (1937); N. Drake, C. Eaker, W. Shenk, J. Am. Chem. Soc., 70, 677 (1948). <sup>8</sup> Е. В. Титов, Н. Г. Корженевская и др., Укр. хим. журн., 37, 790 (1971). <sup>9</sup> Л. М. Литвищенко, Р. С. Попова и др., Журн. орг. хим., 7, 800 (1971). <sup>10</sup> А. Альберт, Е. Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, М.—Л., 1964, стр. 130. <sup>11</sup> Л. М. Литвищенко, Р. С. Попова, А. Ф. Попов, ДАН, 193, 593 (1970). <sup>12</sup> Справочник химика, 3, М.—Л., 1964, стр. 938. <sup>13</sup> Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов-на-Дону, 1966, стр. 56. <sup>14</sup> A. Bryson, N. Davies, E. Serjeant, J. Am. Chem. Soc., 85, 1933 (1963).

---

\* Отсюда следует, что в сериях №№ 1—3 на мостиковом атоме азота из-за сопряжения его с карбонильной или *n*-нитрофенильной группами появляется положительный заряд, соизмеримый с таковым в протонированных по азоту *N*-арилглицинах (№ 4).