

Член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ, И. Б. КЕВДИНА,
О. В. КОЛДАЕВА, В. П. ШАНТАРОВИЧ

**ТУШЕНИЕ ПОЗИТРОНИЯ НЕКОТОРЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ
НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ В РАСТВОРАХ**

В работе (1) было показано, что существует корреляция между скоростью взаимодействия позитрония с некоторыми производными нитробензола и гамметовскими константами, характеризующими скорость реакции, совершающейся в боковой цепи этих изомеров. Сама по себе корреляция представляет существенный интерес для химии позитрония, что свидетельствует о том, что, по крайней мере в случае диамагнитных тушителей, позитроний первоначально взаимодействует лишь с определенной частью молекулы, так называемым активным центром. Это понятие было существенно использовано нами в работе (2) при описании механизма химических реакций позитрония в растворах на основании модели «пузырька». Полученные в данной работе результаты дополнительно свидетельствуют о наличии такой корреляции (рис. 1). На этот раз заместителем была выбрана акцепторная группа — вторая нитрогруппа (в мета- и параположениях), и более активному тушителю (уже не мета-, как в случае донорного заместителя, а пара-) вновь соответствовало большее значение константы Гаммета. Если следовать сделанному в работе (1) предположению, что

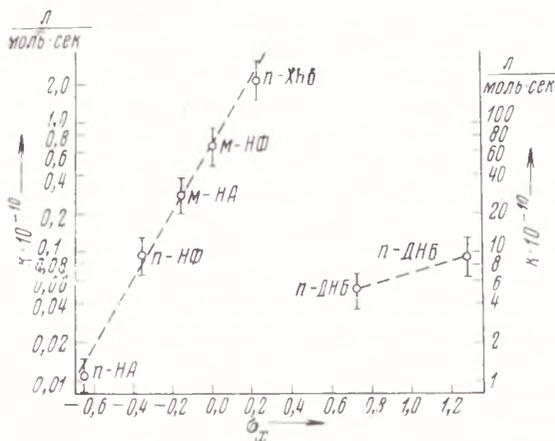
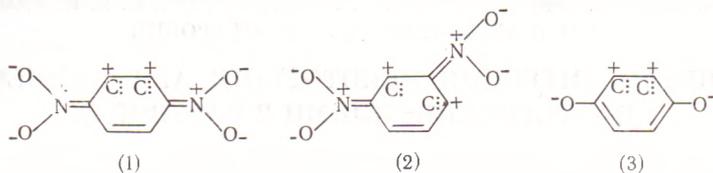


Рис. 1. Корреляция между скоростью взаимодействия замещенных нитробензола с позитронием и константами Гаммета (3) этих соединений

скорость взаимодействия с позитронием зависит от числа валентных структур, содержащих карбоний-ион и описывающих состояние молекулы, наблюдающееся увеличение тушения при переходе от *n*-нитроанилина ($k=0,011 \cdot 10^{10}$ л/мол·сек) и *n*-нитрофенола ($k=0,097 \cdot 10^{10}$ л/мол·сек) к *m*-нитроанилину ($k=0,28 \cdot 10^{10}$ л/мол·сек) и *m*-нитрофенолу ($k=0,68 \cdot 10^{10}$ л/мол·сек) и от нитробензола ($k=1,1 \cdot 10^{10}$ л/мол·сек) к *m*- и *n*-динитробензолу ($k=5,3 \cdot 10^{10}$ л/мол·сек, $k=9,3 \cdot 10^{10}$ л/мол·сек) становится понятным. Однако для *m*- и *n*-динитробензола количество таких структур одинаково,

и найденные здесь аналогичные изменения скоростей взаимодействия k_m , k_n и гамметовских констант ($\sigma_x^m = +0,71$, $\sigma_x^n = +1,27$)⁽³⁾ объяснить не так просто.

По-видимому, в данном случае разница в скорости взаимодействия с позитронием (она уже не столь велика, как в случае изомеров нитроанилина и нитрофенола) определяется различной электроноакцепторной структурой (1) и (2), ибо в остальном перераспределение спиновой плотности у них одинаково.



Структура типа (1) (для *p*-динитробензола), по-видимому, более активна, ибо аналогичную схему (3) с двумя рядом расположенными карбоний-ионами можно предположить также и для одного из наиболее сильных тушителей позитрония — хинона ($k = 5,2 \cdot 10^{10}$ л/мол·сек)⁽⁴⁾. Структура (1) соответствует более неравномерному распределению спиновой плотности по бензольному кольцу, чем структура (2). Гамметовские константы как раз и отражают это распределение. Поэтому естественно, что для *p*-динитробензола σ_x больше.

Связь констант скорости реакции j молекулы при наличии заместителя i с гамметовскими константами заместителя σ_i выглядит так⁽⁵⁾:

$$\lg \frac{k_{ij}}{k_{0j}} = \rho_j \sigma_i, \quad (1)$$

где ρ_j — коэффициент корреляции, зависящий от типа реакции. Для пяти заместителей (см. рис. 1) с хорошей точностью получается одно и то же значение $\rho_j = 2,6$ (стандартное отклонение равно 0,05), как и должно быть в случае обсуждавшегося ранее общего механизма взаимодействия — образование сравнительно слабо связанного промежуточного комплекса с переносом заряда⁽²⁾, способного распадаться при увеличении температуры. Изомеры динитробензола являются активными электронными акцепторами и образуют с позитронием «сильно связанный» комплекс, не распадающийся при нагревании раствора. В этом, возможно, заключается причина весьма заметного отличия коэффициента корреляции ($\rho_j = 0,4$) для этих соединений.

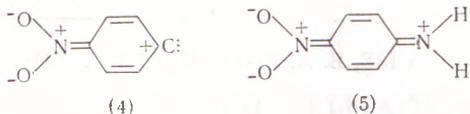
Взаимодействие донорной (NH_2) и акцепторной (NO_2) групп в сопряженной цепи изучалось в этой работе на примере молекул, имеющих следующие структурные формулы (табл. 1). Впервые исследованными соединениями здесь являются 4-нитро-4-аминодифенилсульфид и 1,3-динитро-

Таблица 1

Влияние присутствия донорной аминогруппы на скорость тушения PS ароматическими нитросоединениями

Тушитель	$k \cdot 10^{-10}$, л/мол·сек	Тушитель	$k \cdot 10^{-10}$, л/мол·сек
	5,3		0,01
			1,1
	1,3		0,28

фенилгидразин. Во-первых, следует отметить, что, как мы установили раньше, действие донорной аминогруппы приводит к уменьшению скорости взаимодействия нитросоединения с позитронием за счет подачи избыточной электронной плотности на кольцо и, соответственно, к уменьшению веса структур, содержащих карбоний-ион. При переходе от нитробензола к нитроанилину это выглядит, например, следующим образом:



Действия нитро- и аминогрупп, непосредственно связанных с бензольным кольцом, примерно равны по величине и противоположны по знаку. Однако, если аминогруппа отделена от бензольного кольца, с которым связана нитрогруппа какой-либо группой атомов, то компенсирующее действие аминогруппы будет существенно зависеть от способности этого «мостика» передавать электроны, т. е. как бы от его проводимости. Бензольное кольцо, очевидно, является в этом смысле почти идеальным проводником и, как видно, переход от нитробензола к нитроанилину приводит к уменьшению скорости тушения на два порядка (табл. 1). При включении дополнительных цепей между донором и акцептором действие аминогруппы ослабевает (константа скорости тушения позитрония оказывается больше, чем в случае соединения без мостика) и, очевидно, тем сильнее, чем меньше проводимость этих цепей. Так, введение мостика (—S—) в 4-нитро-4-амино-дифенилсульфиде дает уменьшение скорости тушения не в сто раз по сравнению с нитробензолом, как в случае нитроанилина, а всего в четыре раза. Аналогичный эффект можно было бы проследить на примере 1,3-дифенилгидразина (мостик—NH—).

Можно ввести количественную характеристику проводимости мостиков в единицах проводимости бензольного кольца. Определим сопротивление бензольного кольца как отношение скоростей взаимодействия *n*-нитроанилина $k_{\text{НА}}^n$ и нитробензола $k_{\text{НБ}}$: $R_{\text{Б}} = k_{\text{НА}}^n / k_{\text{НБ}}$. Пусть цепь между NO₂- и NH₂-группами состоит из μ мостиков и β бензольных колец. Тогда легко получается, что сопротивление мостика в единицах $R_{\text{Б}}$ будет:

$$r = \frac{1}{\mu} \left(\frac{k_x}{k_{\text{НА}}^n} - \beta \right). \quad (2)$$

В конкретном случае 4-нитро-4-амино-дифенилсульфида ($k=0,28 \cdot 10^{10}$ л/мол·сек, $\beta=2$, $\mu=1$, см. табл. 1) $r_{\text{С}}=26 R_{\text{Б}}$.

Мостиковые структуры с мостиками типа (—S—, —O—, —NH—, —CH=CH—, —N=N—) очень распространены в полимерных системах, являющихся органическими полупроводниками⁽⁶⁾. Поэтому возможно, что даваемая позитронным методом информация о свойствах вещества на уровне одной молекулы окажется полезной при синтезе или подборе полупроводниковых материалов с определенными свойствами.

В заключение авторы выражают признательность сотруднику Будапештского университета Б. Леван за любезно предоставленный реактив 4-нитро-4-амино-дифенилсульфид.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 V 1973

Московский инженерно-физический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. P. Shantarovich, V. I. Goldanski, Positron Annihilation Second Intern. Conf., Queen's Univ., Kingston, Canada, 1971, p. 51. ² V. P. Shantarovich, V. I. Goldanski, Positron Annihilation Third Intern. Conf., Univ. of Technology, Helsinki, Finland, 1973. ³ H. H. Jaffé, Chem. Rev., 53, 191 (1953). ⁴ В. П. Шантарович, В. И. Гольданский и др., ДАН, 197, № 5, 1122 (1971). ⁵ Л. Гаммет, Основы физической органической химии, М., 1973. ⁶ Х. Инокути, Х. Акама т у, Электропроводность органических полупроводников, ИЛ, 1963.