

П. ПЫЛДОЯ

## АНАЛИЗ ФАКТОРА ЗАТУХАНИЯ ИНДУКЦИОННОГО ВЛИЯНИЯ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ИОНИЗАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА

Изменение потенциалов ионизации (ПИ) под влиянием алкильных заместителей некоторыми авторами рассматривается как индукционный эффект [1-5]. Распространение индукционного влияния через  $\sigma$ -связи вызывает ослабление его приблизительно одинаково на каждую промежуточную  $-\text{CH}_2$ -группу [6-7]. Исходя из этой точки зрения и из анализа экспериментальных данных, было представлено уравнение, описывающее изменение ПИ  $\Delta I$  при последовательном метильном замещении [1-3]:

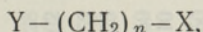
$$\Delta I = K \cdot z^n, \quad (1)$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности,  $z$  — фактор затухания, т. е. постоянная, характеризующая затухание индукционного влияния на одной  $-\text{CH}_2$ -группе,  $n$  — число  $-\text{CH}_2$ -групп между присоединяемой метильной и хромофорной группами (из последней при ионизации удаляется электрон).

Принципиальное значение в формуле (1) имеет фактор затухания  $z$ . Его определения через константу равновесия и константы скорости реакции вместе с анализом полученных значений  $z$  приведены в работе [8]. В настоящей работе исследованы постоянство фактора затухания при изменении числа метиленовых групп и его универсальность при описании различных хромофорных групп. Существование постоянного фактора в изменении ПИ показывает, что влияние заместителя передается через углеродную цепь индукционным механизмом.

### Методика расчета

Рассмотрены соединения, имеющие общую формулу



где  $Y$  — хромофорная группа,  $X$  — заместитель (при алкилзамещенных соединениях  $\text{CH}_3$ -группы).

Изменения ПИ, описываемые формулой (1), представляют собой бесконечно убывающую геометрическую прогрессию с первым членом  $K$  и множителем  $z$  ( $0 < z < 1$ ). Сумму этого сходящегося ряда обозначим  $S$

$$S = \frac{K}{1 - z}.$$

Фактор затухания, являясь множителем ряда, выражается в виде

$$z = \frac{I_{n+1} - I_{n+2}}{I_n - I_{n+1}}. \quad (2)$$

С увеличением числа метиленовых групп ПИ уменьшается и стремится к пределу  $I_\infty$ .

В силу свойства бесконечно убывающей геометрической прогрессии изменение ПИ в отношении предела  $I_\infty$  также является геометрическим рядом, первым членом которого выступает  $S$  и множителем —  $z$ . Из этого ряда для определения  $z$  можно вывести новую формулу

$$z = \frac{I_{n+1} - I_\infty}{I_n - I_\infty}. \quad (3)$$

В отношении первого члена  $I_{CH_3Y}$  изменение ПИ также является рядом. Формула общего члена этого ряда

$$I_n - I_{CH_3Y} = Sz^n - S.$$

Таким образом, для обозначения изменения ПИ имеем следующие три ряда:

$$I_n - I_{n+1} : K \quad Kz \quad Kz^2 \quad \dots \quad Kz^n \quad \dots \quad (4)$$

$$I_n - I_\infty : S \quad Sz \quad Sz^2 \quad \dots \quad Sz^n \quad \dots \quad (5)$$

$$I_n - I_{CH_3Y} : 0 \quad S(z-1) \quad S(z^2-1) \quad \dots \quad S(z^n-1) \quad \dots \quad (6)$$

Выбор ряда обуславливается главным образом обеспечиваемой им точностью и точностью определения ПИ исходного вещества. Так, например, формулы (3) и (5) по сравнению с формулами (2) и (4) обеспечивают большую точность, так как абсолютные величины изменения ПИ в случае применения формулы (3) имеют большие числовые значения, и  $I_\infty$ , по существу, является для каждой серии соединений константой.

Ряд (6) можно привести к новому виду:

$$I_n - I_{CH_3Y} = S(z^n - 1) = -S(1 - z^n) = -S(1 - z)(1 + z + z^2 + \dots + z^{n-1}).$$

Так как  $S(1 - z) = K$ , то

$$I_n - I_{CH_3Y} = -K(1 + z + z^2 + \dots + z^{n-1}), \quad (7)$$

$$I_n = I_{CH_3Y} + K\mu, \quad (8)$$

$$\text{где } \mu = -(1 + z + z^2 + \dots + z^{n-1}). \quad (9)$$

В выражении (8) параметр  $K$  характеризует серию, а параметр  $\mu$  представляет индукционное влияние алкильного заместителя подобно  $\sigma^*$ -константам Тафта. Формула (8) является удобной для корреляции величин ПИ с  $\mu$ -константами заместителей.

### Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены факторы затухания 1-алкенов, 1-алкинов, алкилхлоридов, алкилбромидов, алкилйодидов, альдегидов и метилкетонов. Вычисления проведены по формуле (2) на основе величин ПИ, определенных фотоионизационным способом [2, 9-11]. Для 1-алкенов и 1-алкинов вычисления проведены и по формуле (3). Значением  $I_\infty$  для 1-алкенов взят определенный в нашей лаборатории ПИ 1-нонена  $9,42 \pm 0,01$  эв, а для 1-алкинов  $10,00 \pm 0,01$  эв [11], соответствующее ПИ 1-октина. Возможные

Таблица 1

Вычисленные значения фактора затухания по данным ПИ из [2, 9-11]

| $n$                                     | $\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ |                 | $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ |                 | $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{H}$<br>формула<br>(2) | $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{H}$<br>формула<br>(2) | $\text{I}(\text{CH}_2)_n\text{H}$<br>формула<br>(2) | $\text{HCOR}$<br>формула<br>(2) | $\text{CH}_3\text{COR}$<br>формула<br>(2) | $\text{CH}_3\text{OX}$<br>формула<br>(2) |
|---|--|-----------------|--|-----------------|--|--|---|---------------------------------|---|--|
|   | формула<br>(3)                               | формула<br>(2)  | формула<br>(3)                                   | формула<br>(2)  |  |  |   |                                 |   |  |
| 0                                       | $0,28 \pm 0,02$                              | $0,19 \pm 0,03$ | $0,26 \pm 0,01$                                  | $0,17 \pm 0,01$ | $0,21 \pm 0,02$                                      | $0,22 \pm 0,02$                                      | $0,25 \pm 0,02$                                     | $0,35 \pm 0,02$                 | $0,35 \pm 0,04$                           |  |
| 1                                       | $0,52 \pm 0,05$                              | $0,53 \pm 0,11$ | $0,50 \pm 0,04$                                  | $0,50 \pm 0,09$ | $0,60 \pm 0,15$                                      | $0,46 \pm 0,07$                                      | $0,33 \pm 0,07$                                     | $0,52 \pm 0,11$                 | $0,67 \pm 0,18$                           | $0,39 \pm 0,13$                          |
| 2                                       | $0,50 \pm 0,10$                              | $0,50 \pm 0,29$ | $0,50 \pm 0,09$                                  | $0,44 \pm 0,17$ | $0,72 \pm 0,26$                                      | $0,46 \pm 0,14$                                      | $0,71 \pm 0,25$                                     | $0,33 \pm 0,45$                 | $0,25 \pm 0,24$                           | $0,58 \pm 0,66$                          |
| 3                                       | $0,50 \pm 0,29$                              |                 | $0,56 \pm 0,18$                                  | $0,50 \pm 0,40$ |  | $0,60 \pm 0,48$                                      | $0,40 \pm 0,31$                                     |                                 | $1,00 \pm 1,53$                           |  |
| 4                                       |  |                 | $0,60 \pm 0,33$                                  |                 |  |  |   |                                 |   |  |
| Среднее<br>взвешенное<br>при $n \geq 1$ | $0,52 \pm 0,04$                              |                 |  | $0,50 \pm 0,03$ | $0,63 \pm 0,13$                                      | $0,46 \pm 0,06$                                      | $0,36 \pm 0,07$                                     | $0,51 \pm 0,11$                 | $0,52 \pm 0,14$                           | $0,40 \pm 0,12$                          |

 $R = (\text{CH}_2)_n\text{H}$ ,  $X = (\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ .

отклонения факторов затухания вычислены по приведенным величинам точности определения ПИ. Для единого рассмотрения случая, когда заместителем является либо атом водорода, либо алкильная группа, в формуле  $X-(CH_2)_n-Y$  взято  $X=H$ . Из табл. 1 видно, что значение фактора затухания, соответствующее переходу водородного атома ( $n=0$ ) к метильному заместителю, у всех хромофорных групп в 2—3 раза меньше, чем в остальных случаях. Найденное на основе алкильных соединений ( $n \geq 1$ ) значение  $z$  можно считать приблизительно постоянным в пределах одной серии соединений. Очень хорошее постоянство выявляется у 1-алкинов, 1-алкинов и алкилбромидов, обладающих большой точностью исходных данных.

Значения  $z$  во всех рассмотренных семи сериях находятся в пределах 0,36—0,63 и среднее для этих серий равно 0,50. В пяти сериях из семи значение фактора затухания очень близко к 0,5. В случае 1-алкинов (самая точная серия)  $z=0,50 \pm 0,03$ . Аналогичный результат получен и в серии с электроотрицательным заместителем. При исследовании серии из диэфиров установлено  $z=0,40 \pm 0,12$ .

На основе результатов реакционной кинетики получены разные значения фактора затухания в зависимости от реакционного центра [8, 12]. Полученный автором настоящей статьи результат  $z=0,50$  практически совпадает со следующими значениями:  $z=0,51$ , определенный из  $pK_a$  для серии  $NC(CH_2)_nN(C_2H_5)_2$  [13],  $z=0,50 \pm 0,05$ , определенный из  $pK_a$  аминов  $X(CH_2)_nNH_2$  [12],  $z=0,51 \pm 0,02$ , определенный из  $\log k_{OH}$  щелочного гидролиза тиоэфиров 0-алкилметилфосфоновых кислот [14],  $z=0,51 \pm 0,03$ , полученный из  $pK_a$  меркаптанов [14]. Наш результат существенно отличается от значений, полученных в серии диссоциации карбоксильных кислот для электроотрицательных заместителей  $z=0,388$  и алкильных заместителей  $z=0,204$  [8].

С учетом полученного значения фактора затухания  $z=0,50$  по формуле (9) были вычислены некоторые значения индукционных постоянных  $\mu$ . При заместителях, обладающих разветвленной цепью, учитывалось существование точной аддитивности, как это доказано в работах [1, 2]. В табл. 2 сопоставлены значения  $0,1 \mu$  и  $\sigma^*$ .

Таблица 2

Сопоставление значений  $0,1 \mu$  и  $\sigma^*$ -Тафта

| Заместитель          | $\mu$         | $0,1 \mu$ | $\sigma^*$ [15] | $\sigma^*$ испр. по (12) |
|----------------------|---------------|-----------|-----------------|--------------------------|
| $CH_3$               | 0             | 0         | 0               | 0                        |
| $C_2H_5$             | -1            | -0,1      | -0,1            | -0,1                     |
| $C_3H_7$             | $-(1+z)$      | -0,15     | -0,115          | -0,14                    |
| $C_4H_9$             | $-(1+z+z^2)$  | -0,175    | -0,13           | -0,185                   |
| $(CH_2)_\infty CH_3$ | $-(1-z)^{-1}$ | -0,2      |                 |                          |
| $CH_2CH(CH_3)_2$     | $-(1+2z)$     | -0,2      | -0,125          | -0,17                    |
| $CH(CH_3)_2$         | -2            | -0,2      | -0,19           | -0,17                    |
| $CH(CH_3)C_2H_5$     | $-(2+z)$      | -0,25     | -0,21           | -0,23                    |
| $CH(C_2H_5)_2$       | $-(2+2z)$     | -0,3      | -0,225          | -0,27                    |
| $C(CH_3)_3$          | -3            | -0,3      | -0,3            | -0,30                    |

Как видно из табл. 2 значения  $\sigma^*$ -Тафта и  $0,1 \mu$  имеют некоторое различие, увеличивающееся при удлинении углеродной цепи. Такое явление вполне естественно, так как основанием шкалы  $0,1 \mu$  взято  $z=0,50$ , а при  $\sigma^*$  шкале получено  $z=0,204$  [8].

Интересно отметить, что шкалу, практически совпадающую со шкалой  $0,1 \mu$ , можно получить и другим путем. В работе [16] при анализе ПИ 18

Таблица 3

## Значения корреляционных параметров формул (8) и (13) для различных серий

| Серия                               | Формула (8)               |        |       | Формула (13) |                           |          |       | N     |
|-------------------------------------|---------------------------|--------|-------|--------------|---------------------------|----------|-------|-------|
|                                     | $I_{\text{CH}_3\text{Y}}$ | K      | r     | s            | $I_{\text{CH}_3\text{Y}}$ | $\rho^*$ | r     |       |
| R-CH=CH <sub>2</sub>                | 9,733                     | 0,1564 | 0,998 | 0,004        | 9,738                     | 1,975    | 0,971 | 0,033 |
| R-C≡CH                              | 10,360                    | 0,1801 | 0,995 | 0,007        | 10,365                    | 2,265    | 0,958 | 0,059 |
| R-Cl                                | 11,203                    | 0,2308 | 0,941 | 0,084        | 11,109                    | 2,073    | 0,813 | 0,143 |
| R-Br                                | 10,513                    | 0,2140 | 0,999 | 0,015        | 10,432                    | 1,989    | 0,893 | 0,065 |
| R-I                                 | 9,520                     | 0,1724 | 0,997 | 0,013        | 9,466                     | 1,649    | 0,918 | 0,054 |
| R-CHO                               | 10,215                    | 0,2391 | 0,996 | 0,018        | 10,185                    | 2,715    | 0,911 | 0,093 |
| R <sup>1</sup> -CO-R <sup>2</sup> * | 9,664                     | 0,1689 | 0,994 | 0,029        | 9,593                     | 1,618    | 0,959 | 0,074 |

r — корреляционный коэффициент; s — среднеквадратичная ошибка корреляции; N — число соединений, охваченных корреляцией.

\* В последней серии в формулах (8) и (13) вместо  $\mu$  и  $\sigma^*$  использовались  $\Sigma\mu$  и  $\Sigma\sigma^*$ .

серий алкилзамещенных соединений было найдено, что изменение ПИ можно представить формулой:

$$I - I_{\text{CH}_3\text{Y}} = \rho^* \sigma^* + (n_1 - 3)h, \quad (10)$$

где  $\rho^*$  — константа чувствительности индукционного эффекта данной серии,  $h$  — константа гиперконъюгации,  $n_1$  — число  $\alpha$ -водородных атомов в заместителе, 3 — число  $\alpha$ -водородных атомов в метильной группе.

Кроме влияния индукционного эффекта на изменение ПИ получено также большое влияние гиперконъюгации. Вводя в формулу (10) найденное в той же работе равенство

$$h = -0,065 \rho^*, \quad (11)$$

можно освободиться от «гиперконъюгации», и формула (10) принимает вид, аналогичный формуле (7):

$$I - I_{\text{CH}_3\text{Y}} = \rho^* \sigma^*_{\text{испр.}}, \quad (12)$$

где  $\sigma^*_{\text{испр.}} = 2,86 [\sigma^* + (3 - n_1)0,065]$ , а 2,86 — масштабный коэффициент шкалы.

Значения  $\sigma^*_{\text{испр.}}$  приведены в последней графе табл. 2.

Для некоторых алкилзамещенных серий [2, 4, 5] найдена линейная зависимость между обычными  $\sigma^*$ -константами Тафта и ПИ

$$I = I_{\text{CH}_3\text{Y}} + \rho^* \sigma^*. \quad (13)$$

Можно показать, что эти корреляции приближительны и результаты, получаемые с помощью формулы (8), намного точнее. Для сравнения методом наименьших квадратов вычислялись параметры формул (8), (13) и показатели точности корреляции  $r$  и  $s$  для каждой серии. В рамках серии коррелировались известные данные ПИ алкильных соединений, в том числе и с разветвленными цепями. Величины ПИ взяты из [2, 9-11]. Результаты обработки приведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, по формуле (8) получена хорошая корреляция, так как во всех случаях, кроме алкилхлоридов,  $r > 0,99$ . Среднеквадратичная ошибка  $s$  вычисляемого ПИ близка ошибке экспериментальных данных. Показатели точности корреляции по формуле (13) во всех случаях значительно хуже.

## Выводы

Рассчитаны значения фактора затухания индукционного влияния метильной группы при алкилзамещенных соединениях. В основу расчета взяты разности потенциалов фотоионизации.

Среднее значение фактора затухания получено равным 0,50, причем его постоянство особенно убедительно выявилось на 1-алкинах, 1-алкенах и алкилбромидов.

По фактору затухания рассчитаны индукционные константы алкильных заместителей типа  $\sigma^*$  Тафта. Существование хорошей линейной корреляции между индукционными константами  $\mu$  и ПИ проверено на семи сериях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вилесов Ф. И., Докт. дисс., Л., 1966.
2. Вилесов В. И., Сб.: Успехи фотоники, Вып. 1. 1969, 5.
3. Акопян М. Е., Ж. физ. хим., 44, 2918 (1970).

4. Levitt L. S., Levitt B. W., Chem. Ind. (London), 990 (1970).
5. Levitt L. S., Levitt B. W., J. Org. Chem., 37, 332 (1972).
6. Ингольд К. К., Механизм реакций и строение органических соединений, М., 1959.
7. Branch G. E., Calvin M., The Theory of Organic Chemistry, New York, 1941, p. 217.
8. Пальм В. А., Основы количественной теории органических реакций. Л., 1967, с. 96—132.
9. Watanabe K., Nakayama T., Mottl J., J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 2, 369 (1962).
10. Steiner B., Giese C. F., Inghram M. G., J. Chem. Phys., 34, 189 (1961).
11. Виллем Я. Я., Пиквер Р. И., Сакс О. В., Тезисы 3-й Всесоюзной конференции по спектроскопии вакуумного ультрафиолета и взаимодейст. излуч. с веществом. Харьков, 1972, стр. 65.
12. Богатков С. В., Порисова Е. Я., Калинин Г. Р., Соколова Т. Д., Реакц. способн. орг. соедин. 5, 793 (1968).
13. Stevenson G. W., Williamson D., J. Am. Chem. Soc., 80, 5943 (1958).
14. Ярв Я. Л., Аавиксаар А. А., Годовиков Н. Н., Морозова Н. А., Реакц. способн. орг. соедин., 9, 813 (1972).
15. Тафт Р., Пространственные эффекты в органической химии, гл. XIII, М., 1960.
16. Пылдоя П. К., Пальм В. А., Реакц. способн. орг. соедин., 4, 786 (1967).

*Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
22/I 1974

P. PÕLDOJA

#### METÜÜLRÜHMA INDUKTSIOONMÕJU KUSTOMISFAKTORI ANALÜÜS IONISATSIOONIPOTENTSIAALI MUUTUMISE ALUSEL

Arvutati  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$  Y tüüpi ühendite metüülrühma induktsioonmõju kustumisfaktori väärtused. Arvutuse aluseks võeti ionisatsioonipotentsiaalide muutused fotoionisatsioonimeetodil saadud andmeil. Kustumisfaktori keskmiseks väärtuseks saadi 0,50. Kustumisfaktori konstantsus ilmnes eriti 1-alküünide, 1-alkeenide ja alküülbromiidide puhul.

Kustumisfaktori kaudu arvutati Tafti  $\sigma^*$  tüüpi alküülasendajate induktsioonkonstandid. Nende sobivust ionisatsioonipotentsiaalide korrelleerimiseks kontrolliti 7 seerial.

P. PÕLDOJA

#### EXAMINATION OF THE DECREASE FACTOR OF THE METHYL GROUP INDUCTIVE EFFECT BASED ON DATA OF THE IONIZATION POTENTIAL CHANGE

The values of the methyl group inductive effect decrease factor for compounds of the  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$  Y type are calculated using the available values of the ionization potentials obtained by the photon impact method.

The mean value of the decrease factor obtained is 0.50. Very good constancy of the decrease factor is observed in the case of 1-alkynes, 1-alkenes and alkylbromides.

The alkyl substitutional induction constants similar to Taft's  $\sigma^*$  ones are also calculated from the decrease factor. Their suitability for the correlation of the ionization potentials has been checked in seven series.