

ната [4], если из $\log P$ вычесть стандартный [7, 4] инкремент 0,50 за счет дополнительной метиленовой группировки.

Таким образом, изменение $\log P$ для изученных ФОС при замене $-\text{SC}_2\text{H}_5$ заряженной группой $-\overset{+}{\text{S}}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ составляет $-5,3$ единицы. Если предположить, что введение дополнительной метильной группы при сульфировании приводит к увеличению $\log P$ приблизительно на 0,3 единицы, как в случае разветвленных углеводородных радикалов [4], то инкремент $\Delta \log P$ при появлении заряда на атоме серы составляет $-5,6$ единиц.





Сопоставление этого инкремента с аналогичными величинами для четвертичных аммониевых заместителей затруднено, так как заместители $-\text{SR}$ и $-\text{NR}_2$ (исходное состояние) отличаются друг от друга по сольватационным свойствам, в частности по способности к образованию водородной связи. Поэтому в качестве общего исходного состояния для аммониевых и сульфониового заместителей выбрана соответствующая углеводородная группировка $-\text{CR}_3$ или $-\text{CHR}_2$ (по определению π -константы, $\pi_{\text{H}}=0$ [7]). Рассчитанные из литературных данных инкременты $\Delta\pi$, соответствующие уменьшению π -константы заместителя при замене в нем углерода четвертичным азотом,

$$\Delta\pi_{\text{C} \rightarrow \text{N}}^+ = \pi_{\text{N}}^+ - \pi_{\text{C}}$$

приведены в таблице.

Из литературных данных для π -константы триметиламмониевой группировки можно получить значения, отличающиеся друг от друга почти на два порядка: $-4,2$ и $-6,0$. Исходя из того, что первое значение получается с хорошим совпадением как из замещенного бензена [4], так и из алифатических триметиламмониевых солей [8], можно полагать, что

$\Delta\pi_{\text{C} \rightarrow \text{N}}^+$ для различных аммониевых заместителей

Заместитель		π		$\Delta\pi_{\text{C} \rightarrow \text{N}}^+$
Аммониевая группировка	Углеводородный аналог	Аммониевая группировка	Углеводородный аналог	
$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-4,2^a$	$2,0^e$	$-6,2$
		$-4,2^b$	$2,0^e$	$-6,2$
		$-5,96^a$	$2,0^e$	$-8,0$
		$-4,3^c$	$2,13^e$	$-6,4$
		$-2,7^d$	$3,3^{e*}$	$-6,0$

^a Рассчитана из $\log P$ для бромида триметилфениламмония и бензена [4] по уравнению $\pi_x = \log P_{Y-x} - \log P_{Y-H}$. ^b Получена путем экстраполяции $\log P$ из [8] соединений $[\text{H-C}_n\text{H}_{2n+1}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3] \cdot \text{J}^-$ ($n=4, 6, 8, 10$) к $n=0$. ^c Табличное значение из [9].

^d Получена путем экстраполяции $\log P$ из [4] для соединений $[\text{H-C}_n\text{H}_{2n+1}\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5] \cdot \text{Br}^-$ ($n=2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18$) к $n=0$. ^e Получена путем экстраполяции $\log P$ из [4]

для соединений $[\text{H-C}_n\text{H}_{2n+1}\overset{+}{\text{N}}\text{C}_9\text{H}_7] \cdot \text{Br}^-$ ($n=1-3$) к $n=0$. ^e Значение $\log P$ для бензена [7]. ^{*} Среднее значение $\log P$ для нафталина [4, 10, 11].

величина P для бифенилтриметиламмония [4], из которой было получено значение $\pi = -5,96$, не является истинной мономерной константой распределения. Если при расчете $\Delta\pi$ не учитывать это значение $\pi_{-\dot{N}(\text{CH}_3)}$, то из сопоставления приведенных в таблице данных вытекает общее значение $\Delta\pi_{\text{C} \rightarrow \dot{N}} = -6,2 \pm 0,2$ для триметиламмония, пиридиния и хинолина.

Принимая углеродным аналогом заместителя $-\overset{+}{S}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ группу $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, можно рассчитать $\Delta\pi$ для перехода от углерода к сульфониевой сере ($\Delta\pi_{\text{C} \rightarrow \dot{S}}$) исходя из $\log P$ для ФОС, изученных в настоящей работе. Поскольку в $\Delta\pi$ сокращается $\log P$ для соединения со стандартным заместителем $-\text{H}$, то можно написать:

$$\Delta\pi_{\text{C} \rightarrow \dot{S}} = \pi_{-\dot{S}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5} - \pi_{-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5} = \log P_{Y-\dot{S}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5} - \log P_{Y-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5}$$

или

$$\Delta\pi_{\text{C} \rightarrow \dot{S}} = \log P_{Y-\dot{S}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5} - (\log P_{Y-\text{SC}_2\text{H}_5} - \pi_{-\text{SC}_2\text{H}_5} + \pi_{-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5}).$$

В качестве Y в данном случае выступает $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_5^-$. Константа $\pi_{-\text{SC}_2\text{H}_5} = 0,95$ * рассчитана из $\log P$ для диэтилсульфида [4, 12]. Константа $\pi_{-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5}$ — исходя из предположения, что разветвление углеводородного радикала приводит к уменьшению аддитивной π на 0,2 единицы [4]. Тогда $\Delta\pi_{\text{C} \rightarrow \dot{S}} = -3,82 - (1,48 - 0,95 + 1,80) = -6,15$, что совпадает с $\Delta\pi_{\text{C} \rightarrow \dot{N}}$.

Таким образом, величина вклада положительного заряда в π -константу ониевых заместителей не зависит от структуры заместителя и от природы заряженного атома и может быть в первом приближении рассмотрена как аддитивный инкремент «антигидрофобного» влияния заряда ($\Delta\pi^+$).

* Исходя из этой величины и $\Delta \log P$ изученных в настоящей работе ФОС, получаем $\pi_{-\dot{S}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5}$ равное $-4,35$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аавиксаар А. А., Розенгарт Е. В., Реакц. способн. орган. соедин., 4, вып. 4 (14), 947 (1967).
2. Сикк П. Ф., Аавиксаар А. А., Годовиков Н. Н., Морозова Н. А., Пальм В. А., Реакц. способн. орган. соедин., 7, вып. 4 (26), 986 (1970).
3. Аавиксаар А. А., Парис Я. П., Сикк П. Ф., Федосеев В. Н., Химия про- теолитических ферментов (материалы симпозиума). Вильнюс, 1973, с. 83—85.
4. Leo, A., Hansch, C., Elkins, D., Chem. Rev., 71, 525 (1971).
5. Augustinsson, K.-B., Arkiv Kemi, 6, 331 (1954).
6. Абдувахабов А. А., Годовиков Н. Н., Кабачник М. И., Михайлов С. С., Розенгарт В. И., Ситкевич Р. В., Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 744 (1968).
7. Fujita, T., Iwasa, J., Hansch, C., J. Amer. Chem. Soc., 86, 5175 (1964).
8. Eldefravi, M. E., O'Brien, R. D., J. Exptl Biol., 46, 1 (1967).
9. Hansch, C., Leo, A., Unger, S. H., Kim, K. H., Nikaitani, D., Lien, E. J., J. Med. Chem., 16, 1207 (1973).
10. Hansch, C., Fujita, T., J. Amer. Chem. Soc., 86, 1616 (1964).
11. Rogers, K. S., Sammarata, A., J. Med. Chem., 12, 692 (1969).
12. Hansch, C., Anderson, S. M., J. Org. Chem., 32, 2583 (1967).