

тителей в феноле, реакционных серий, отличающихся, в частности, структурой катализатора и растворителем; поиск систем, позволяющих осуществлять поэтапный контроль за скоростью каталитического процесса).

1. *Виснев В. А., Виноградова С. В.* Успехи в области акцепторно-каталитической полиэтерификации.— Успехи химии, 1979, 48, № 1, с. 30—50.
2. *Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А.* О двух механизмах реакции ацилирования.— Докл. АН СССР, 1970, 191, № 3, с. 614—616.
3. *Влияние полярных эффектов заместителей в реакции ацилирования фенолов / С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак и др.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 9, с. 2138—2140.
4. *Изучение кинетики ацилирования фенолов хлористым бензоилом в присутствии третичных аминов / В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. И. Тарасов, В. В. Коршак.*— Журн. Всесоюз. хим. о-ва, 1972, 17, № 4, с. 472—473.
5. *Кинетика бензоилирования замещенных фенолов в присутствии триэтиламина / В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Богатков и др.*— Реакц. способность орган. соединений, 1973, 10, вып. 2, с. 375—390.
6. *Визгерт Р. В., Максименко Н. Н.* Ацилирование фенолов ароматическими сульфохлоридами в присутствии третичных аминов.— Журн. орган. химии, 1978, 14, № 5, с. 1031—1036.
7. *Конкурирующее взаимодействие фенола и метанола с бензолсульфохлоридом в присутствии триэтиламина и пиридина / Р. В. Визгерт, Ю. Г. Скрыпник, В. А. Петров, Н. Н. Максименко.*— Там же, 1977, 13, № 6, с. 1251—1255.
8. *Визгерт Р. В., Максименко Н. Н., Крутько И. Н.* Кинетика сульфонилирования замещенных фенолов в присутствии триэтиламина.— Там же, 1980, 16, № 7, с. 1451—1456.
9. *Коппель И. А., Карельсон М. М.* Влияние эффектов строения на кислотно-основные взаимодействия в газовой фазе и в растворе.— Реакц. способность орган. соединений, 1975, 11, вып. 4, с. 985—1011.
10. *Пальм В. А.* Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977, с. 324—325.

Институт физико-органической химии
и углехимии АН УССР, Донецк
Донецкий политехнический институт
Донецкий государственный университет

Поступила 28.04.83

УДК 547.261

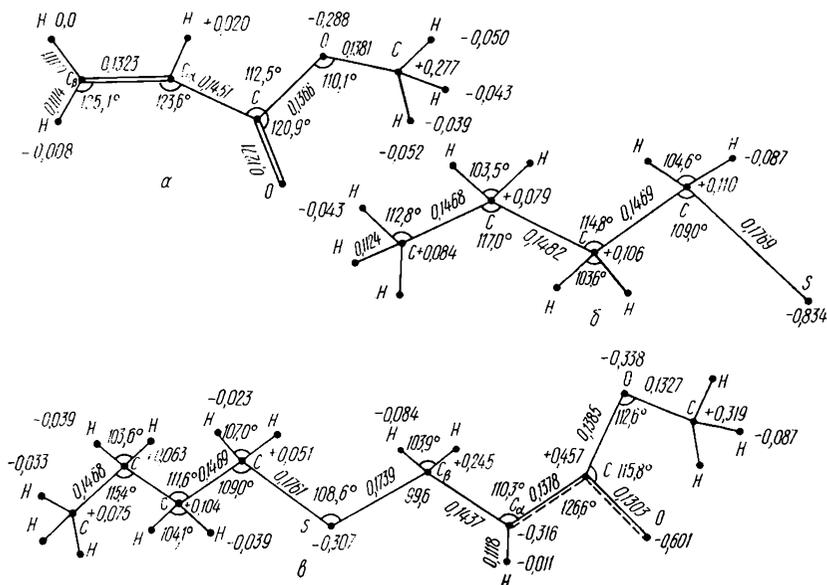
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛКАНТИОЛОВ С ЭФИРАМИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В. М. Гунько

Электронная структура и реакционная способность алкантиолов и алкилакрилатов слабо зависит от длины алкильных радикалов [1, 2]. Механизм их взаимодействия, по-видимому, вовсе не зависит от этого фактора. Поэтому при квантовохимическом рассмотрении в целях упрощения расчетов реакцию нуклеофильного присоединения изучали на примере взаимодействия бутилмеркаптана и метилакрилата. Ранее методом ППДП/2 были рассчитаны промежуточные соединения в этой реакции [1]. Их геометрическую структуру определяли на основе экспериментальных данных для изолированных молекул в газовой фазе с поправками на ионный характер комплексов. Очевидно, что в этом случае выбор геометрии не лишен определенной доли произвола. Неточности в геометрической структуре переходных комплексов ведут к неправильному распределению электронной плотности и неверным значениям орбитальных энергий. Следовательно, сделанные на основе модельных расчетов выводы нуждаются в проверке. Поэтому для уточнения деталей механизма рассматриваемой реакции были проведены расчеты методом ЧПДП с полной оптимизацией геометрических параметров молекул реагентов, комплекса $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOCH}_3$ (А), конечного состояния в енольной форме и в виде эфи-

ра бутил-S-меркаптопропионой кислоты, молекулы триэтиламина (ТЭА) и Н⁺ТЭА (см. таблицу).

Расчеты состояния А дают основание полагать, что наиболее устойчивая форма промежуточных комплексов, полученная в процессе оптимизации геометрии, по распределению электронной плотности в целом довольно близка к одному из рассмотренных ранее переходных состояний (см. рис. 1 и [1], переходное состояние П). Но некоторые



Параметры геометрической и электронной структуры молекулы метилакрилата (а), аниона $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{S}^-$ (б) и комплекса А $\text{RSCH}_2\text{CHX}^-$ (в). Длины связей в пм.

из важных параметров, относящихся к реакционному центру, значительно отличаются, например q_{α} и q_{β} , q_0 , индексы Вайберга связей $\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}$ и $\text{C}=\text{O}$. При сравнении результатов расчетов, выполненных методами ППДП/2 [1] и ЧПДП, имеет смысл сопоставлять относительные значения параметров, а не абсолютные. В то же время данные двух методов не должны иметь значительных систематических различий, так как рассматриваются системы с замкнутыми электронными оболочками. И это подтверждается, например, хорошим совпадением значений орбитальных энергий граничных МО.

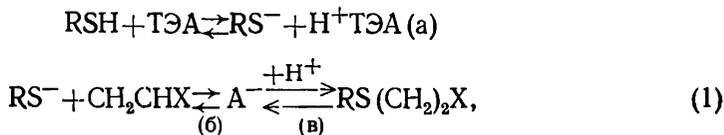
Поэтапное разделение (три состояния) процесса стабилизации переходного комплекса, рассмотренное в [1], носит чисто условный ха-

Параметры электронной структуры реагентов, комплексов и продуктов реакции бутилмеркап

Соединение	Полная энергия	$E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НВМО}}$	ΔE	$q_{\text{C}\beta}$	q_{C}
$\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3$	-1822,8	-12,79	+2,57	—	+0,075	—0,
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	-1245,1	-11,43	+2,12	—	—	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{S}^-$	-1226,9	-1,66	+10,46	18,2	—	—
$\text{RSCH}_2\text{CHX}^-$	-3055,6	-3,17	+7,65	-5,9	0,245	-0,
$\text{RSCH}_2\text{CHCOOCH}_3$	-3077,1	-10,24	+3,46	-21,5	0,141	-0,
H						
$\text{RS}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$	-3078,4	-10,89	+2,79	-1,3	0,095	+0,
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	-1741,0	-11,00	+6,10	—	—	—
$\text{H}^+\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	-1755,9	-20,66	-2,11	-14,9	—	—

* Энергия в эВ.

рактр. На основе расчетов методом ЧПДП можно выделить лишь одно относительно устойчивое состояние А в схеме реакции:



где R = (CH₂)₃CH₃, X = COOCH₃.

Рассмотрение процессов переноса протона (1, а) и (1, в) объясняет роль полярности растворителя в данной реакции (этиловый спирт и диметилформамид [2]). Энергия отрыва протона от молекулы RSH в (1, а) составляет по расчетам методом ЧПДП +18,2 эВ. А энергия протонирования ТЭА (1, а) равна -14,9 эВ. Следовательно, без участия полярного растворителя, роль которого в ионных реакциях сводится к сглаживанию активационных барьеров, протонный перенос на первом этапе (1, а) был бы значительно затруднен. Это подтверждается сильной зависимостью скорости реакции, как и энергии активации, от полярности растворителя [2]. Возможность прохождения реакции (1, а) в неполярных растворителях (бензол [2]), по-видимому, объясняется участием в протонном переносе молекул непредельного соединения. Последние, взаимодействуя с RSH и образуя комплексы с водородной связью, уменьшают активационный барьер в (1, а). И энергия активации исследуемой реакции определяется в основном этим процессом (1, а), так как энергетические барьеры в (1, б) и (1, в) значительно меньше, чем в (1, а). В расчетах с помощью метода ЧПДП вообще не представляется возможным определить барьеры в (1, б) и (1, в), так как энергия комплекса А и продуктов лежит значительно ниже, чем реагентов RS⁻ и CH₂CHX. Так, энергия комплекса А ниже энергии RS⁻ и метилакрилата на 5,9 эВ, а энергия протонирования комплекса А на 3,3 эВ больше, чем для аниона RS⁻. Отсюда получаем, что в реакции (1) выделяется 9,2 эВ на одну молекулу продукта. По-видимому, эта величина завышена, что связано с общеизвестными недостатками параметризации Попла метода ЧПДП [3] и неучетом эффектов сольватации. Но качественно она правильно указывает на экзотермический характер реакции.

Образование енольной формы продукта в реакции (1, в) по расчетам методом ЧПДП (см. таблицу, ΔE) менее вероятно, чем по расчетам ППДП/2 [1]. В первом случае энергия изомеризации енол → эфир ΔE = -1,3 эВ, а во втором — ΔE = -0,3 эВ. Экспериментально енольная форма продукта не наблюдается [1]. Возможно, что в процессе (1, в) протон непосредственно присоединяется к атому C_α или енольная форма существует только в комплексе с молекулой ТЭА

этилакрилатом*

q _C	q _O	q _S	w _{C_αC_β}	w _{C_αC}	w _{CO}	π _{C_α}	π _O
0,485	-0,370	—	1,955	1,059	1,783	-0,032	+0,589
—	—	-0,15	—	—	—	—	—
—	—	-0,83	—	—	—	—	—
0,457	-0,601	-0,31	1,042	1,451	1,447	-0,467	+0,321
0,411	-0,299	-0,25	1,022	1,733	1,072	-0,216	+0,109
0,465	-0,396	-0,25	0,994	1,063	1,742	+0,048	0,604
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

и как неустойчивая переходит синхронно с удалением ТЭА в эфир. В процессе взаимодействия RS^- с CH_2CHX изменение величины зарядов $q_{C\alpha}$ и q_O практически одинаковое: $-0,257$ и $-0,231$ соответственно. К тому же на атоме C_α в комплексе А π -заряд значительно больше, чем на атоме кислорода карбонильной группы (см. таблицу). Учитывая характер распределения π - и σ -электронной плотности относительно плоскости углеродного остова комплекса А, можно предположить, что при определенной ориентации катиона H^+ ТЭА относительно А энергия взаимодействия H^+ с атомом C_α будет больше, чем с атомом кислорода. Это и определяет возможность непосредственного захвата протона атомом C_α комплекса А. Данный вывод подтверждается при рассмотрении процесса (1, в) в рамках теории возмущений МО (ТВМО) [4]. Согласно ТВМО, реакции, контролируемые зарядом, идут с участием атомов системы, несущих наибольшие заряды, а реакции, орбитально контролируемые, посредством атомов, АО которых вносят максимальный вклад в граничные МО. Разность между энергиями нижней вакантной МО H^+ ТЭА и верхней занятой МО комплекса А (см. таблицу, $E_{НВМО}$ и $E_{ВЗМО}$) составляет около 1 эВ. Поэтому вклад ковалентной составляющей [4] в энергию взаимодействия комплекса А и протонированной молекулы ТЭА сравним с электростатической компонентой, то есть процесс (1, в) не является ярко выраженной реакцией, контролируемой зарядом. Следовательно, учитывая, что АО атома C_α (квадрат орбитального коэффициента $C^2_{p_z} = 0,476$) вносят бóльший вклад в ВЗМО комплекса А, чем АО атома кислорода ($C^2_{p_z} = 0,365$), и заряд C_α сопоставим с зарядом атома кислорода карбонильной группы, получаем, что вероятность непосредственного присоединения H^+ к атому C_α отлична от нуля.

Таким образом, в промежуточном комплексе реакции нуклеофильного присоединения алкантиолов к производным акриловой кислоты избыточная электронная плотность локализуется на атоме углерода C_α и атом кислорода карбонильной группы $C=O$, распределяясь между ними практически равномерно. Последнее указывает на возможность образования молекул продукта в виде соответствующего сложного эфира, минуя стадию енольной формы.

1. *Электронная структура и реакционная способность производных акриловой и малеиновой кислот в реакции с алкантиолами* / Ю. В. Танчук, В. М. Гунько, Л. М. Роев, А. А. Корниенко.— Теорет. и эксперим. химия, 1980, 16, № 5, с. 609—614.
2. *Танчук Ю. В., Корниенко А. А. Взаимодействие 1-декантиола с производными малеиновой и акриловой кислот.*— Журн. орган. химии, 1980, 16, № 8, с. 1612—1617.
3. *Квантовохимические методы расчета молекул* / Г. А. Щембелов, Ю. А. Устынюк, В. М. Мамаев и др.— М.: Химия, 1980.— 255 с.
4. *Клопман Г. Общая теория возмущений и ее применение к химической реакционной способности.*— В кн.: Реакционная способность и пути реакции / Под ред. Г. Клопмана.— М.: Мир, 1977, с. 63—174.

Отделение нефтехимии Института физико-органической химии и углехимии АН УССР, Киев

Поступила 25.01.83

УДК 541.141:147

ФОТОХИМИЯ АЗИДОСОДЕРЖАЩИХ КРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРАХ

В. Я. Починок, В. А. Смирнов, С. Б. Бричкин, Л. Ф. Авраменко, Л. И. Тылтина, Т. Ф. Григоренко, И. А. Ольшевская, В. Н. Скопенко

Ароматические азиды в последние годы находят применение в качестве светочувствительных компонентов в материалах для записи информации [1, 2]. Несмотря на большой интерес к ароматическим азидам, в литературе приведены данные по исследованию азидов, поглощающих в ближней УФ-области спектра, и лишь некоторые работы посвящены