

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С346.48
Г-63

24/ХИ-7

P14 - 7359

4635/2-73

В.И.Гольданский, Н.Н.Зацепина, В.И.Петрухин,
В.Е.Рисин, В.М.Суворов, И.Ф.Тупицын,
Н.И.Холодов, И.А.Ютландов

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ
ЭФФЕКТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ
С ПОМОЩЬЮ ЗАХВАТА π^- -МЕЗОНОВ ВОДОРОДОМ

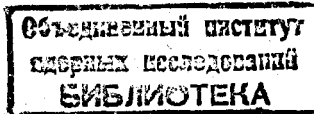
1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

В.И.Гольданский,¹ Н.Н.Зацепина,² В.И.Петрухин,
В.Е.Рисин,³ В.М.Суворов, И.Ф.Тупицын,²
Н.И.Холодов,¹ И.А.Ютландов

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ
ЭФФЕКТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ
С ПОМОЩЬЮ ЗАХВАТА π^- -МЕЗОНОВ ВОДОРОДОМ

Направлено в ДАН СССР



¹ ИХФ АН СССР,

² ГИПХ МХП СССР,

³ Воронежский государственный университет

S u m m a r y

The probabilities W , of the π^- -meson capture by the fragments of $Z_m H_n Z'_k H'_n$ molecules of different classes with hydrogenous substituent group are measured. Technique of W determination is based on the use of ordinary and selectively deuterated compounds. It is found that the coefficients a_{H-Z} in the frame and functional groups differ strongly due to the mutual influence of fragments. In the row of CH_3X and C_6H_5X substitution derivatives the correlation treatment of $a_{H-C}^{CH_3}$ and $a_{H-C}^{C_6H_5}$ is performed with the help of the Hammet-Taft type equations. The presence of the linear correlations with the induction σ_I -constants of substituents and their absence when comparing the a_{H-C} coefficients with other sets of σ -constants proves the dominant role of the induction effect.

Ранее при переходе от углеводородов алифатического и ароматического рядов к их галоидным и нитропроизводным наблюдалось уменьшение вероятности захвата π^- -мезонов водородом $C-H$ связей ^{1/1}. Это уменьшение обусловлено отрицательным индукционным эффектом, приводящим к смещению облака валентных электронов от водорода к углероду внутри связи $C-H$ под действием более электроотрицательных заместителей. Однако в этих опытах заместители не содержали водорода и, следовательно, их обогащение электронами не могло экспериментально наблюдаться нашим методом.

В настоящей работе предпринята попытка измерения вероятностей захвата π^- -мезонов водородом функциональных и остовных групп в алифатических и ароматических спиртах, аминах, эфирах, кислотах, кетонах и других веществах с использованием обычных $Z_m H_n Z'_k H'_n$ и частично дейтерированных соединений $Z_m H_n Z'_k D_n$. Такая методика измерения основана на подавлении в 10^3 - 10^5 раз для дейтерия ^{2,3/} и других более сложных ядер ^{3/} характерной для легкого изотопа водорода реакции перезарядки π^- -мезонов:



Выбор в качестве заместителей водород/дейтерий/содержащих функциональных групп позволяет проследить за распределением мезонов, а, следовательно, и плотностью валентных электронов связей $H-Z$ одновременно и в остовных, и в функциональных группах.

Реактивы, использованные в эксперименте, имели квалификацию "ХЧ" или "ЧДА", содержание дейтерия

в функциональных группах контролировалось с точностью до 0,1% методами масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии и составляло обычно 92-99% при практически полном отсутствии дейтерия в остовой группе.

Эксперимент выполнен на пучке π^- -мезонов синхротрона ЛЯП ОИЯИ. Схема установки и методика измерения описаны ранее /4/. На опыте измерялись вероятности захвата пионов водородом в обычном соединении и частично дейтерированном. По разности эффектов от этих мишеней находилась вероятность захвата водородом функциональной группы. Из этих вероятностей с помощью формулы /5/

$$W_{Z_m H_n Z'_k H'_n} = \frac{a_{H-Z} n Z^{-2} + a_{H-Z'} n'(Z')^{-2}}{n + mZ + n' + kZ'} \quad /1/$$

вычислялись коэффициенты a_{H-Z} и $a_{H-Z'}$ фрагментов $Z_m H_n$ и $Z'_k H'_n$ /таблица 1/.

Из таблицы 1 видно, что определяемые из опыта коэффициенты a_{H-O} , a_{H-N} , a_{H-C} соответствующих связей в функциональных и остовных группах в 1,5 - 3,5 раза отличаются в ту или другую стороны от значений a , вычисленных по вероятностям захвата π^- -мезонов водородом в гидридах: H_2O , N_2H_4 , $C_n H_{2n+2}$, $C_6 H_6^{1,5}$. При этом в алифатических и ароматических спиртах и аминах имеет место значительное увеличение коэффициентов a_{H-O} и a_{H-N} по сравнению с a для воды и гидразина. Следует отметить, что увеличение захвата пионов водородом функциональных групп сопровождается уменьшением вероятности захвата пионов водородом остовных групп.

Для количественной характеристики электронных эффектов, обнаруживаемых с помощью мезохимического метода, была проведена корреляционная обработка данных по коэффициентам a_{H-C} метильных и фенильных групп /таблица 2/ с помощью соотношений типа Гаммета-Тафта. При этом использовались коэффициенты a_{H-C} как для измеренных в настоящей работе соединений /табл. 1 и 3/, так и данные работы /1/. Наличие линейной зави-

симости /рис. 1 и 2/ коэффициентами a_{H-C} и индукционными σ_I постоянными в рядах замещенных метанов и бензолов $/CH_3X$ и C_6H_5X /:

$$a_{H-C}^{CH_3} = [1,93 \pm 0,03] - [2,26 \pm 0,07] \cdot \sigma_I, \quad /2/$$

$$a_{H-C}^{C_6H_5} = [0,83 \pm 0,03] - [0,68 \pm 0,09] \cdot \sigma_I, \quad /3/$$

и ее отсутствие при использовании наборов σ -постоянных, учитывающих резонансное влияние заместителей X , свидетельствует о доминирующей роли индукционного влияния в подавлении вероятности ядерного захвата пионов водородом в молекулах.

Как видно из рис. 1, от корреляционной прямой резко отклоняется точка, отвечающая тетраметиламмонийидиду. Аналогичная аномалия наблюдается и в поведении некоторых спектроскопических характеристик названного

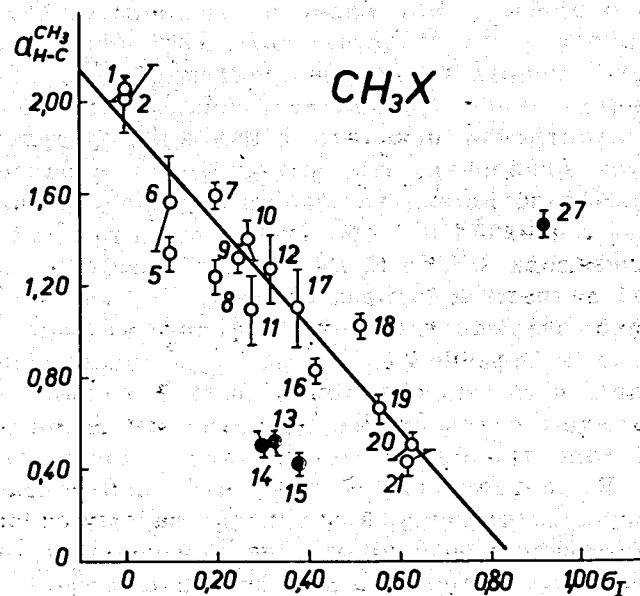


Рис. 1. Корреляция коэффициентов $a_{H-C}^{CH_3}$ метильных групп с индукционными постоянными σ_I в замещенных метанах. /Нумерация точек по табл. 2/.

и других "ониевых" соединений типа $[CH_3]_4M^+X^-$. Согласно /9, 10/, вероятное объяснение аномалии состоит в компенсации положительного заряда центрального атома M^+ зарядом внешнесферного аниона X^- , вследствие чего индукционный эффект $N^+(CH_3)_3$ -группы уменьшается до значения, почти совпадающего с таковым для "нейтрального" $(CH_3)_2N$ -заместителя. Причины выпадения из установленных зависимостей /2/ и /3/ точек №№13-15 не ясны. Но судя по тому, что точка №15 и "нормальные" точки охватываются единой зависимостью

$$[a_{H-C}^{CH_3} - a_{H-C}^{C_6H_5}] = [1,02 \pm 0,06] - [1,81 \pm 0,15] \cdot \sigma_I, \quad /4/$$

использующей в качестве переменной разность коэффициентов a_{H-C} для CH_3 и C_6H_5 -групп, можно предположить, что наблюдаемые отклонения не связаны с индукционными взаимодействиями.

В приведенных выше данных не учитывалось влияние изотопного эффекта. Как видно из таблицы 4, где приведены вероятности захвата для дейтерозамещенного метилового спирта и частично дейтерированных бензолов, величина этого эффекта не превышает 15-30% и не может существенно исказить полученные результаты.

Следует оговорить, что установленное в настоящей работе преобладание индукционного эффекта в механизме электронных влияний на вероятность захвата π^- -мезонов ядрами водорода CH_3 и C_6H_5 -групп может не иметь места для захвата водородом OH и NH_2 -групп. Действительно, наблюдаемое в анилине и феноле относительное уменьшение коэффициентов a_{H-N} и a_{H-O} по сравнению с метиламином и метанолом может быть связано с некоторым вкладом резонансного эффекта, вызванного смещением p -электронов по механизму $p\pi$ -сопряжения с кольцом. В соответствии с тем, что электроноакцепторные заместители способны лишь к слабому резонансному взаимодействию с ароматическим кольцом, отсутствует заметное изменение коэффициента $a_{H-C}^{CH_3CO}$ в ацетофеноле по сравнению с ацетоном.

В заключение заметим, что измеренный на примерах пар соединений CH_3COOD и CH_3COOH , CH_3COOD_3 и

CH_3COOCH_3 коэффициент $a_{H-C}^{CH_3CO} = 0,51 \pm 0,05$ в пределах ошибок измерений совпадает со средним значением, которое можно вычислить по данным /11/. Последнее обстоятельство подтверждает вывод /12/ об отсутствии эффекта тождественных групп /11/ в дицетатах металлов.

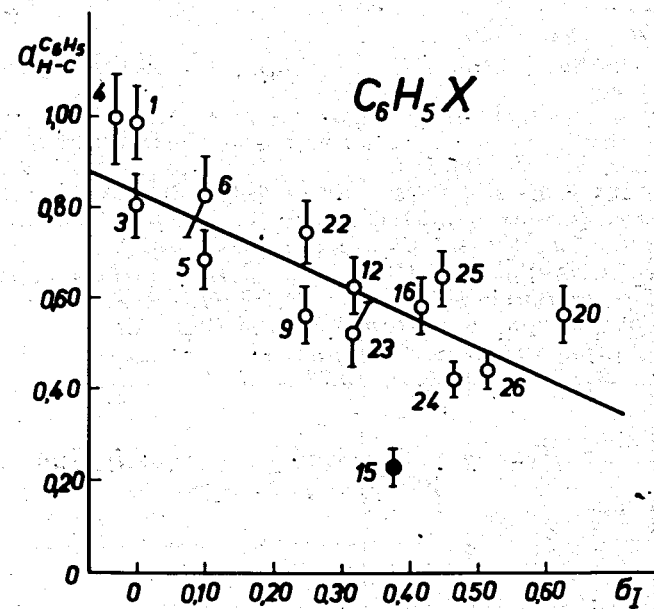


Рис. 2. Корреляция коэффициентов $a_{H-C}^{C_6H_5}$ фенильных групп с индукционными постоянными σ_I в замещенных бензолах. /Нумерация точек по табл. 2/.

Литература

1. Вильгельмова, П.Зимрот, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, Л.М.Смирнова, В.М.Суворов, И.А.Юпландов. Препринт ОИЯИ, P1-6854, Дубна, 1972.
2. W.Chinowsky, J.Steinberger. Phys.Rev., 95, 1561 (1951).
3. V.I.Petrukhin, Yu.D.Prokoshkin. Nucl.Phys., 54, 414 (1964).
В.И.Петрухин, Ю.Д.Прокошкин, А.И.Филиппов. ЯФ, 5, 327 /1967/.
4. В.И.Петрухин. Труды IV Международной конференции по физике высоких энергий и структуре ядра. Дубна, сент. 1971. Изд. ОИЯИ, Д1-6349, Дубна, 1972.
5. С.С.Герштейн, В.И.Петрухин, Л.И.Пономарев, Ю.Д.Прокошкин. УФН, 97, 3 /1969/; Л.И.Пономарев, ЯФ, 2, 223 /1965/; ЯФ, 6, 388 /1967/.
6. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Ростовского университета, 1966.
7. К.Д.Риче, У.Ф.Сэджер. В сб. "Современные проблемы физической органической химии". Изд. "Мир", М., стр. 498, 1967.
8. Справочник химика, т. 3, стр. 958. Изд. "Химия", М., 1964.
9. А.Ц.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, А.И.Беляшова. Реакционная способность органических соединений, 8, 787 /1971/.
10. S.Schimenz. Angew.Chem. Intern.Ed., 7, 544 (1968); G.Frankal. J.Chem.Phys., 39, 1614 (1963); G.Aksens, J.Songstad. Acta Chem.Scand., 18, 655 (1968).
11. З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин, Л.И.Пономарев, Ю.Д.Прокошкин. ЖЭТФ, 55, 1640 /1968/.
12. З.В.Крумштейн, В.И.Петрухин, В.Е.Рисин, Л.М.Смирнова, В.М.Суворов, И.А.Юпландов. ОИЯИ, P1-6853, Дубна, 1972.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 июля 1973 года.

Таблица I

Соединение	W эксп ·10 ³	Функциональная группа X	α _{H-2} ^X функциональной группы		Остаток R	α _{H-2} ^R остаточной группы	
			Эксперим.	Для простого гидрида		Эксперим.	Для простого гидрида
CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH	8,35±0,30 6,11±0,30	OH	2,58±0,48	1,12±0,20	CH ₃	1,32±0,06	2,05±0,04
C ₂ H ₅ OH C ₂ H ₅ OH	9,90±0,30 7,55±0,24	OH	3,86±0,63	1,12±0,30	C ₂ H ₅	1,44±0,04	2,05±0,04
C ₃ H ₇ OH C ₃ H ₇ OH	9,61±0,32 8,46±0,43	OH	2,50±1,20	1,12±0,20	C ₃ H ₇	1,47±0,08	2,05±0,04
CH ₃ NH ₂ C ₂ H ₅ NH ₂	13,20±0,36 6,20±0,34	NH ₂	3,11±0,22	1,30±0,15	CH ₃	1,34±0,07	2,05±0,04
C ₆ H ₅ OH C ₆ H ₅ OH	1,85±0,13	OH	0,98±0,65	1,12±0,2	C ₆ H ₅	0,56±0,05	0,98±0,08
C ₆ H ₅ NH ₂ C ₆ H ₅ NH ₂	3,63±0,15 1,68±0,17	NH ₂	2,18±0,29	1,30±0,15	C ₆ H ₅	0,38±0,06	0,98±0,08
C ₆ H ₅ CH ₃ C ₆ H ₅ CH ₃	5,35±0,20 2,75±0,23	CH ₃	1,56±0,21	2,05±0,04	C ₆ H ₅	0,39±0,10	0,96±0,08
C ₆ H ₅ OCH ₃ C ₆ H ₅ OCH ₃	3,34±0,17 1,76±0,17	OCH ₃	1,10±0,17	2,05±0,04	C ₆ H ₅	0,74±0,07	0,98±0,08
C ₆ H ₅ COCH ₃ C ₆ H ₅ COCH ₃	2,77±0,16 1,35±0,12	COCH ₃	1,09±0,15	2,05±0,04	C ₆ H ₅	0,62±0,055	0,98±0,08
CH ₃ COOH CH ₃ COOH	1,92±0,11 1,32±0,14	COOH	1,23±0,37	1,12±0,20	CH ₃	0,51±0,05	2,05±0,04
CH ₃ COOCH ₃ CH ₃ COOCH ₃	4,00±0,17 1,06±0,09	COOCH ₃	1,40±0,09	2,05±0,04	CH ₃	0,52±0,042	2,05±0,04

Таблица 2

№№	Заместитель	$\alpha_{H-C}^{CH_3}$	$\alpha_{H-C}^{C_6H_5}$	σ_I^*
1.	H	2,05±0,04 ^{11/}	0,98±0,08 ^{11/}	0
2.	(CH ₃) ₃ Sn	2,02±0,15	-	0
3.	(C ₆ H ₅) ₃ Sn	-	0,30±0,07	0
4.	CH ₃	-	0,99±0,10	-0,03
5.	NH ₂	1,30±0,15	0,68±0,6	0,10
6.	C ₆ H ₅	1,56±0,21	0,82±0,09 ^{12/}	0,10
7.	C ₂ H ₅ S	1,59±0,06	-	0,20
8.	CH ₃ S	1,24±0,08 ^{11/}	-	0,20
9.	OH	1,32±0,06	0,56±0,06	0,25
10.	CH ₃ COO	1,40±0,09	-	0,27
11.	C ₆ H ₅ CO	1,09±0,15	-	0,28
12.	COCH ₃	1,27±0,15 ^{15/}	0,62±0,06	0,32
13.	CH ₃ OOC	0,52±0,05	-	0,30
14.	HOOC	0,51±0,05	-	0,30
15.	COCl	0,42±0,04 ^{11/}	0,23±0,04 ^{11/}	0,38
16.	Cl	0,83±0,05 ^{11/}	0,58±0,06 ^{11/}	0,42
17.	C ₆ H ₅ O	1,10±0,17	-	0,38
18.	SOCH ₃	1,02±0,05	-	0,52
19.	CN	0,66±0,06 ^{11/}	-	0,56
20.	NO ₂	0,50±0,05 ^{11/}	0,56±0,06 ^{11/}	0,63
21.	OSO ₂ OCH ₃	0,43±0,06	-	0,62
22.	OCH ₃	-	0,74±0,07	0,25
23.	N=C ₆ H ₅	-	0,52±0,07 ^{11/}	0,32
24.	Cl	-	0,42±0,04 ^{11/}	0,47
25.	Br	-	0,64±0,06 ^{11/}	0,45
26.	F	-	0,44±0,04 ^{11/}	0,52
27.	(CH ₃) ₃ N ⁺	1,47±0,05	-	0,92

*Индукционные постоянные полярных заместителей взяты из /6-8/

Таблица 3

Соединение	W эксп., 10 ⁻³	α_{H-C}
[CH ₃] ₄ Sn	7,85±0,57	2,02±0,15
[C ₆ H ₅] ₄ Sn	2,06±0,18	0,80±0,07
[C ₅ H ₅] ₂ Fe	1,96±0,14	0,69±0,05
[C ₆ H ₆] ₂ Cr	2,59±0,15	0,84±0,04
[CH ₃] ₄ N ⁺	4,95±0,17	1,43±0,05
[CH ₃] ₂ S ⁰⁴	1,08±0,16	0,43±0,06
[CH ₃] ₂ SO	4,00±0,22	1,02±0,06
[CH ₃] ₂ S ₂	3,20±0,18	0,96±0,05
[C ₂ H ₅] ₂ S	8,80±0,34	1,59±0,06

Таблица 4

Соединение	$W_{\text{эксп.}}, 10^{-3}$	$W^* = \frac{W_{\text{эксп.}} \cdot 100}{100 - \delta}$	ε 2)
$C D_3OH$	$1,14 \pm 0,68$	-	-
CH_3OD	$6,11 \pm 0,30$	-	-
$CD_3OH + CH_3OD$	-	$7,25 \pm 0,74^{1)}$	$0,87 \pm 0,09$
CH_3OH	$8,35 \pm 0,30$	-	-
$C_6H_x D_{6-x} [52,5 \text{ ат. \% } D]$	$1,26 \pm 0,07$	$2,66 \pm 0,14$	$0,68 \pm 0,06$
$0,58C_6H_6 + 0,42C_6D_6$	$1,65 \pm 0,13$	$2,82 \pm 0,22$	$0,72 \pm 0,08$
C_6H_6	$3,90 \pm 0,80$	-	-

1) Получено сложением $W_{\text{эксп.}}$ для CD_3OH и CH_3OD

2) Подавление ε является отношением вероятности W^* к вероятности захвата в недеитерированной молекуле.