

УДК 542.61 : 547.52/59

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОБРАЗОВАНИЕ
И ИОННУЮ ДИССОЦИАЦИЮ АДДУКТОВ ЩЕЛОЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ**

A. И. Шатенштейн и Э. С. Петров

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	269
II. Сольватация катионов в реакциях образования аддуктов	270
III. Роль сольватации катионов в равновесиях ионной диссоциации аддуктов	278
IV. Роль металла и растворителя в равновесиях реакций диспропорционирования и восстановления анионрадикалов	283

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия щелочноорганических соединений развивается очень быстро. Большое внимание привлекают аддукты щелочных металлов с ароматическими углеводородами. Это вызвано как их своеобразным строением^{1, 2}, так и тем, что они нашли широкое применение в химии полимеров³⁻⁷ и в синтетической органической химии^{5, 8, 9}.

Реакции присоединения щелочных металлов к ароматическим углеводородам впервые изучал Шленк^{10, 11}. В частности, он установил, что в диэтиловом эфире натрий легко присоединяется к антрацену и фенантрену, но реакция не идет с нафталином и дифенилом. Однако Скотт¹² обнаружил, что и эти углеводороды быстро и количественно реагируют с натрием, если растворителем является 1,2-диметоксиэтан. Впоследствии в названном растворителе удалось получить аддукты бензола и его гомологов со щелочными металлами^{13, 14}.

Еще Скотт¹² отметил заметную электропроводность растворов аддуктов, свидетельствующую об их ионной природе. Хюккель и Бретшнайдер¹⁵, изучившие реакции щелочных и щелочноземельных металлов с ароматическими углеводородами в жидким аммиаке, полагали, что углеводород превращается в анион вследствие перехода к нему электрона от атома металла.

Вайссман с сотрудниками¹⁶ установили сильное парамагнитное поглощение растворами натрия ароматических соединений в тетрагидрофуране и заключили, что ароматический анион одновременно является парамагнитной частицей, в связи с чем она получила название анионрадикала ($\text{Ar}^{\cdot-}$). Реакция ароматического углеводорода (Ar) со щелочным металлом выражается уравнением (1):



Вавзонек¹⁷ и Хойтинк¹⁸ получали анионрадикалы при электролитическом восстановлении углеводородов (см. также обзоры^{2, 19}). С полициклическими углеводородами реакция обычно идет дальше — к анионрадикалу присоединяется второй электрон и образуется двухзарядный анион (дианион).

Измерения магнитной восприимчивости растворов аддуктов антрацена и фенантрена с натрием²⁰ свидетельствуют о том, что получающееся сперва парамагнитное соединение ($\text{Ar}^{\cdot-} \text{M}^+$) при более длительном контакте раствора с поверхностью металла превращается в диамагнитный продукт вследствие реакции по уравнению (2):



Добавление углеводорода к раствору его дианионов сопровождается появлением парамагнетизма благодаря реакции:



Это — равновесная реакция. Следовательно, дианион может образовываться не только путем восстановления анионрадикала, но и в результате диспропорционирования двух анионрадикалов.

В последнее время обнаружена возможность присоединения трех электронов к молекуле декациклина²¹.

Свойства анионрадикалов широко изучались методами ЭПР и электронной спектроскопии. Спектры ЭПР исследовали Вайссман с сотрудниками²²⁻²⁶ и другие авторы²⁷⁻²⁹. Основные работы по изучению электронных спектров поглощения выполнены Хойтингом и его школой^{30, 31} (см. также^{1, 2}). Интерпретация спектров в рамках метода молекулярных орбит³²⁻³⁶ приводит к заключению, что в анионрадикале электрон занимает низшую антисвязывающую орбиту ароматической молекулы. Связь с ионом металла осуществляется путем кулоновского взаимодействия со всей π-электронной системой анионрадикала. Электронная структура аддуктов щелочных металлов с ароматическими углеводородами подробно рассмотрена в обзоре Де-Бура².

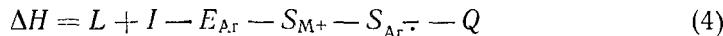
Вопрос о влиянии растворителя и металла на равновесия образования и диссоциации аддуктов до последнего времени остался недостаточно освещенным, несмотря на его большое значение, в частности, для понимания процессов анионной полимеризации и других органических анионных реакций. Это побудило нас посвятить указанному вопросу настоящий обзор.

II. СОЛЬВАТАЦИЯ КАТИОНОВ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ АДДУКТОВ

Положение равновесий (1) — (3) применительно к данному углеводороду сильно зависит не только от природы металла, но и от растворителя, причем последний оказывает разное влияние на разные металлы. Это было показано в качественной форме еще Шленком^{10, 11} и Скоттом¹². Так, натрий, в отличие от лития, не реагирует с нафталином и дифенилом в диэтиловом эфире, но в диметиловом эфире образуются аддукты. Калий взаимодействует с нафталином и дифенилом даже в октане и толуоле³⁷. Равновесные концентрации анионрадикалов бензола³⁸, образующихся в реакции с литием и калием в 1,2-диэтиоксиэтане, примерно на два порядка больше, чем в реакции с натрием, а относительные концентрации анионрадикалов толуола³⁸ составляют: в 1,2-диметоксиэтане — 100, в 1,2-метоксиэтоксиэтане — 30, а в 1,2-диэтиоксиэтане — 3. Пудовик и Муратова³⁹ показали, что в метилале и диоксане образуется дилитиевое производное нафталина красного цвета (раствор анионрадикалов нафталина — зеленого цвета). Судя по данным Гарста⁴⁰, природа растворителя и металла имеет важное значение для реакции диспропорционирования анионрадикалов.

Сильная зависимость равновесия (1) от природы металла и растворителя получает объяснение при рассмотрении энергетического баланса

реакции образования анионрадикалов⁴:



где ΔH — энталпия реакции, L — теплота сублимации металла, I — потенциал его ионизации, E_{Ar} — сродство к электрону молекулы ароматического углеводорода, S_{M+} и $S_{Ar\cdot}$ — теплоты сольватации катиона металла и анионрадикала, Q — энергия кулоновского взаимодействия ионов.

Сродство молекулы ароматического углеводорода к электрону (выраженное в eV) растет в последовательности⁴¹: бензол (—0,54), дифенил (0,41), нафталин (0,65), фенантрен (0,69), антрацен (1,19).

Значения теплот сублимации и потенциалов ионизации щелочных металлов и радиусов (r) их катионов приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Константы щелочных металлов⁴³

Металл	L , ккал/моль	I , eV	r , Å
Li	32,2	5,39	0,78
Na	23,4	5,14	0,98
K	18,9	4,34	1,33
Rb	18,0	4,18	1,49
Cs	16,3	3,89	1,65

ТАБЛИЦА 2

Относительные концентрации аддуктов дифенила

Растворитель	Li	Na	K
1,3-Диметоксипропан	100	7	30
1,2-Дизоксизетан	45	15	65
Тетрагидрофуран	100	45	30
Тетрагидропиран	80	10	6

Чем больше сумма величин ($L+I$), тем менее энергично должен реагировать металл. В действительности же, как видно из табл. 2, выходы анионрадикалов дифенила неодинаково зависят от металла в разных растворителях⁴². Это объясняется большим вкладом в энергетику реакции (1) теплоты сольватации катионов, на величину которой сильно влияет природа растворителя.

Приближенный расчет⁴⁴ показывает, что теплоты сольватации действительно составляют значительную долю теплоты реакции (1), в большинстве случаев обеспечивающую экзотермичность процесса образования анионрадикала углеводорода в электронодонорных растворителях.

Соловьевников²⁹ оценил теплоту реакции бензола с калием в 1,2-диметоксизетане, исходя из температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР анионрадикала бензола. В интервале температур 233—273° К она равна ~ 20 ккал/моль.

Спектрофотометрическим методом была изучена^{42, 45, 46} температурная зависимость константы равновесия (K) реакции натрия с дифенилом в некоторых эфирах и в их смесях с *n*-гептаном. На основании полученных данных вычислены способом наименьших квадратов величины энталпии (ΔH) и энтропии (ΔS) реакции по уравнению $\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R$. Значения K_{273} , ΔH и ΔS , а также температурный интервал определения этих параметров приведены в табл. 3. Константы равновесия определены без учета активностей. Однако это не препятствует сопоставлению влияния растворителей (имеющих близкие по величине диэлектрические постоянные и дипольные моменты — см. табл. 5) на термодинамику реакции образования аддукта.

Данные табл. 3 показывают (ср. № 1 и № 19), что изменение величины ΔH при проведении реакции в разных растворителях достигает ~ 25 ккал/моль. Это подтверждает сказанное выше о важном вкладе теплоты сольватации в энергетику реакции. Абсолютные значения ΔH ,

ТАБЛИЦА 3

Термодинамические параметры реакции образования натрийдифенила
в разных растворителях^{45, 46}

№ п. п.	Растворитель	K_{273}	$T, {}^\circ\text{К}$	$-\Delta H, \text{ ккал/моль}$	$-\Delta S, \text{ э. е.}$
1	Диглим — гептан*	—	318—298	31	100
2	1,2-Диметоксиэтан — гептан **	—	318—303	$13,0 \pm 0,5$	43 ± 2
3	То же	—	303—283	$18,0 \pm 0,6$	61 ± 2
4	1,2-Метоксиэтоксиэтан	7,2	318—273	$17,4 \pm 0,5$	60 ± 2
5	1,2-Метоксиэтоксиэтан — гептан**	—	303—283	$12,2 \pm 0,2$	46 ± 2
6	То же	2,1	283—268	$20,0 \pm 0,8$	71 ± 3
7	1,2-Метоксиэтоксиэтан — этиловый эфир **	—	303—283	14	50
8	То же	4,8	283—273	25	87
9	1,2-Диэтоксиэтан	0,2	293—258	$9,6 \pm 0,4$	39 ± 2
10	То же	—	258—243	$22,0 \pm 1$	86 ± 4
11	1,2-Диэтоксиэтан — гептан **	0,1	283—258	7	30
12	То же	—	258—243	16	64
13	1,2-Диметоксипропан	4,6	318—273	$16,5 \pm 0,7$	58 ± 3
14	1,3-Диметоксипропан	0,04	263—238	$15,5 \pm 0,3$	63 ± 1
15	Тетрагидрофуран	1,4	313—263	$11,2 \pm 0,5$	40 ± 2
16	Тетрагидрофуран — гептан ***	—	303—283	5,5	21
17	То же	0,7	283—263	8,5	31
18	То же	—	263—253	14	54
19	Тетрагидропиран	0,06	273—228	$6,8 \pm 0,2$	31 ± 1

* Состав смеси эфир — гептан в объемном отношении равен 1:1,4.

** 4,3:1.

*** 6:1.

полученные в сопоставимых условиях, уменьшаются в ряду: диглим * $>$ $>$ 1,2-диметоксиэтан $>$ 1,2-метоксиэтоксиэтан $>$ 1,2-диметоксипропан $>$ тетрагидрофуран $>$ 1,2-диэтоксиэтан $>$ 1,3-диметоксипропан $>$ тетрагидропиран.

Благодаря упорядочению молекул растворителя, связанных в сольватных оболочках ионов, энтропия системы уменьшается, и значение ΔS реакции отрицательно. Степень упорядоченности тем выше, чем прочнее сольват, и поэтому при перемене растворителя абсолютные значения ΔH и ΔS изменяются согласованно, а изменение свободной энергии реакции ($\Delta F = \Delta H - T\Delta S$) характеризуется компенсационным эффектом и составляет 1—2 ккал/моль.

Спектрофотометрическим методом получены также термодинамические данные для реакции натрия с нафталином в 1,2-диэтоксиэтане⁴⁵ и для реакции натрия с 4-этилдифенилом и N-этилкарбазолом в тетрагидрофуране⁴⁷.

Приведенные термодинамические данные дают представление об относительной сольватирующей способности ряда эфиров. Более подробные сведения о ее зависимости от строения молекул растворителей позволяет получить табл. 4. В ней указаны относительные равновесные концентрации натрийдифенила ($C_{\text{нд}}$) и натрийнафталина ($C_{\text{нн}}$), образующиеся при комнатной температуре в условиях большой поверхности натриевого зеркала и при одинаковой концентрации растворов углеводорода (условно принятой равной 100) в

* Диметиловый эфир диэтиленгликоля.

ТАБЛИЦА 4

Влияние строения молекул растворителей на равновесные концентрации аддуктов натрия с дифенилом (нд) и с нафталином (нн)
и на электронодонорные свойства эфиров^{48,49}

№	Растворитель	<i>C</i> _{нд}	<i>C</i> _{нн}	$\Delta\nu_{OD}$, cm^{-1}
а. Влияние величины алкильных групп в эфирах с одним и двумя атомами кислорода				
1	CH ₃ OCH ₃	2	20	—
2	CH ₃ OC ₂ H ₅	1	3	—
3	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	1	2	106
4	CH ₃ OC ₂ H ₄ OCH ₃	100	100	93
5	CH ₃ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	60	100	95
6	CH ₃ OC ₂ H ₄ OC ₃ H ₇	22	85	97
7	CH ₃ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	20	82	95
8	CH ₃ OC ₂ H ₄ OC ₅ H ₁₁	15	70	98
9	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	15	60	98
10	C ₄ H ₉ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	10	20	100
б. Влияние строения мостика между атомами кислорода в эфирах гликолей				
11	CH ₃ OCH ₂ OCH ₃	0	0	84
	CH ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	100	100	93
12	CH ₃ O(CH ₂) ₃ OCH ₃	7	50	100
13	CH ₃ O(CH ₂) ₄ OCH ₃	3	20	104
14	CH ₃ O(CH ₂) ₅ OCH ₃	—	6	104
	C ₂ H ₅ O(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	15	60	98
15	C ₂ H ₅ O(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅	—	14	106
16	C ₂ H ₅ O(CH ₂) ₄ OC ₂ H ₅	—	10	106
17	CH ₃ OCH(CH ₃)OCH ₃	0	7	91
18	CH ₄ OCH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	45	90	96
19	CH ₃ OCH(CH ₃)CH(CH ₃)OCH ₃	17	85	100
в. Влияние числа звеньев и вида алкильных заместителей в эфирах полиэтиленгликолей (данные для реакции натрия с дифенилом в смесях эфиров с гептаном)				
20	CH ₃ O(C ₂ H ₄ O) ₃ CH ₃	100	—	90
21	CH ₃ O(C ₂ H ₄ O) ₂ CH ₃	100	—	90
	CH ₃ OC ₂ H ₄ OCH ₃	15	—	93
22	C ₂ H ₅ O(C ₂ H ₄ O) ₂ C ₂ H ₅	35	—	98
г. Влияние размеров цикла, числа атомов кислорода и вида заместителей в циклических эфирах				
23		45	85	115
24		10	50	112
25		4	35	100
26		10	55	114
27		0	5	92

Продолжение

№	Растворитель	$C_{\text{нд}}$	$C_{\text{ин}}$	$\Delta\nu_{\text{OD}}, \text{см}^{-1}$
д. Влияние размеров цикла и положения заместителей в циклических ацеталиях				
28		10	70	76
29		15	70	85
30		—	15	88
31		—	30	85

31 эфире и ацетале^{42,48}. Величины $C_{\text{нд}}$ параллельно определяли также методом ЭПР в хорошем согласии с результатами спектрофотометрических измерений (в табл. 4 приводятся значения $C_{\text{нд}}$ — средние из полученных обоими методами). Если в эфирном растворе дифенил количественно превращается в аддукт, т. е. $C_{\text{нд}} = 100$, то эфир разбавляли *n*-гептаном, и табл. 4, в содержит значение $C_{\text{нд}}$, которое относится к смеси эквимолярных количеств эфира и гептана. В последнем столбце табл. 4 приведены величины сдвига частоты ($\Delta\nu_{\text{OD}}$) валентного колебания OD-связи в ИК спектре дейтерометанола CH_3OD при образовании водородной связи с атомом кислорода эфира⁴⁹. Величина $\Delta\nu_{\text{OD}}$ является, по Горди⁵⁰, мерой электронодонорных свойств (основности) эфиров.

Результаты табл. 4 можно сопоставить с независимыми данными о влиянии растворителей на спектры аддуктов или на электропроводность их растворов, которые, по заключению ряда авторов^{51—54}, также отражают эффект сольватации катиона щелочного металла. Изменение сольватирующей способности эфиров, по данным указанных работ (1,2-диметоксиэтан $>$ тетрагидрофуран $>$ тетрагидропиран, метилтетрагидрофуран $>$ 1,4-диоксан), совпадает с последовательностью уменьшения величин $C_{\text{нд}}$ и $C_{\text{ин}}$ в этих растворителях (№№ 4,23—26 в табл. 4).

Наибольший интерес представляет, с этой точки зрения, сравнение результатов работы⁴⁸ с данными, полученными Гарстом⁵⁵. Последний автор обнаружил, что положение основной полосы в спектре поглощения кетила бензофеноннатрия зависит от растворителя. Исходя из представлений об ионной природе кетилов^{56, 57}, автор объяснил сдвиг полосы изменением межионного взаимодействия, которое обусловлено различием в степени сольватации катиона Na^+ в разных растворителях. Согласно теоретическим выводам Мак-Келанда⁵⁷ полоса тем больше сдвинута в красную часть спектра, чем выше сольватирующая способность растворителя. В таком случае степень сольватации катиона Na^+ , как это следует из данных⁵⁵, уменьшается симбатно величинам $C_{\text{нд}}$ и $C_{\text{ин}}$ в тех же растворителях (табл. 5).

Явление сольватации катионов нельзя объяснить, если рассматривать сольватацию как чисто электростатическое ион-дипольное взаимодействие. Об этом свидетельствуют приведенные в табл. 3 данные по термодинамике реакции образования анионрадикалов дифенила в разных рас-

ТАБЛИЦА 5

Сравнение величин относительных концентраций $C_{\text{нд}}$ и $C_{\text{ин}}$ с положением основной полосы ($\lambda_{\text{макс}}$, $m\mu$) в спектре бензофенониатрия с диэлектрическими постоянными (ДП) и дипольными моментами растворителей μ^*

Растворитель	$C_{\text{нд}}$	$C_{\text{ин}}$	$\lambda_{\text{макс}}$	ДП_{25°	μ
Диглим	—	—	704	7,25 ⁵⁸	—
1,2-Диметоксиэтан	100	100	697	6,96 ⁵⁸	1,72 ⁶¹
1,2-Метоксиэтоксиэтан	60	100	—	5,77 ⁵⁸	1,68 ⁶¹
Тетрагидрофуран	45	85	675	7,31 ⁵⁸	1,87 ⁶²
2-Метилтетрагидрофуран	10	50	654	4,6 ⁵⁹	—
1,2-Диэтоксиэтан	15	60	—	4,89 ⁵⁸	1,65 ⁶¹
Тетрагидропиран	10	50	—	5,4 ⁵⁹	1,87 ⁶²
1,4-Диоксан	4	35	643	2,23 ⁵⁹	0,4 ⁶²
Диметилацеталь	0	7	642	—	—
Диэтиловый эфир	0	2	632	4,22 ⁵⁹	1,22 ⁶²
Метилаль	0	0	628	2,65 ⁶⁰	0,67 ⁶²

* Для значений ДП и μ приведены ссылки на работы, из которых они взяты.

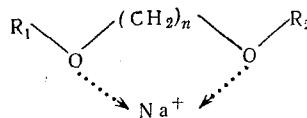
творителях с учетом их полярных свойств, а также отсутствие корреляции между другими параметрами, отражающими различия в сольватирующем способности растворителей и диэлектрическими постоянными, а также дипольными моментами растворителей (см. табл. 5).

Результаты хорошо интерпретируются, если сольватацию рассматривать как комплексообразование — т. е. как процесс донорно-акцепторной природы. Такой подход позволил Измайловой⁶³ объяснить особенности гидратации катионов щелочных металлов. Донорами электронов являются атомы кислорода, имеющие неподеленные электронные пары, а акцептором — катион, предоставляемый вакантные электронные орбиты. Количество и направленность донорно-акцепторных связей определяется числом и типом гибридизации свободных орбит катиона. Вероятными вакантными орбитами для Li^+ , Na^+ и K^+ являются $2s2p$, $3s3p$ и $4s4p3d$, тип гибридизации которых согласно⁶⁴ — sp^3 , sp^3 и sp^3d^2 соответственно. Таким образом, при сольватации Na^+ кислородные атомы аддента должны располагаться в вершинах тетраэдра, в центре которого находится катион. Наибольший вклад в теплоту сольватации вносит энергия образования донорно-акцепторных связей катиона с молекулами растворителя. Вторичная сольватация катиона осуществляется путем ион-дипольного взаимодействия, энергия которого составляет меньшую часть полной энергии сольватации.

Изложенные соображения остаются в силе и применительно к сольватации катионов щелочных металлов эфирами. Чем более сильным электронодонором является кислородный атом данного эфира, тем больше энергия сольватации, и одновременно тем прочнее водородная связь, возникающая между молекулами эфира и CH_3OD . Поэтому следовало бы ожидать соответствия величин относительных концентраций $C_{\text{нд}}$ и $C_{\text{ин}}$ и Δv_{OD} в ряду эфиров. Однако, согласно данным табл. 4, такая корреляция отсутствует. Например, электронодонорные свойства эфиров этиленгликоля усиливаются при замещении в молекуле 1,2-диметоксиэтана одной или обеих CH_3 -групп на алкильную группу с большим числом атомов углерода, вследствие повышения ее индуктивного эффекта (+I),

а сольватация Na^+ -иона ослабляется. Индуктивный эффект кислорода имеет противоположный знак ($-I$), и поэтому по мере удлинения метиленового мостика, разделяющего атомы кислорода в эфирах гликолов, последние становятся более сильными основаниями, тогда как наиболее устойчивый сольват образует 1,2-диметоксиэтан. Такие расхождения объясняются тем, что стерические факторы, играющие большую роль при сольватации катиона, практически не влияют на образование водородной связи.

Характер стерических препятствий можно проследить на примере эфиров гликолов. Исследования комплексообразования соединений TiF_4 ⁶⁵ или SnCl_4 ⁵⁸ с эфирами, в молекуле которых имеется два атома кислорода, показывает, что последние способны образовывать две связи с акцептором. Величина дипольного момента комплекса $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ соответствует октаэдрической модели с *цис*-расположением атомов кислорода. Можно полагать, что реакция эфира этиленгликоля с ионом Na^+ сопровождается образованием комплекса хелатного типа:



Представление о хелатных комплексах щелочных металлов высказал Сиджвик⁶⁶ еще в 20-х годах. С тех пор им не раз пользовались^{59, 67-69} для объяснения высокой сольватирующей способности 1,2-диметоксиэтана, проявляющейся в различных анионных органических реакциях.

Строение метиленового мостика имеет большое значение для образования устойчивого сольвата. Наиболее выгодной следует признать группировку атомов, присущую эфирам этиленгликоля ($-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$). Так, например, даже в 1,2-дибутоксиэтане значения $C_{\text{нд}}$ и $C_{\text{иия}}$ выше, чем в 1,3-диметоксипропане и в других диметиловых эфирах высших гликолов. Эта особенность стерических препятствий связана с устойчивостью *цис*-конформации молекулы, которая необходима для образования хелата. С увеличением числа групп CH_2 , свободно вращающихся относительно друг друга, переход молекулы в такую конформацию все более затрудняется. Наличие свободного вращения вокруг всех $\text{C}-\text{C}$ - и $\text{C}-\text{O}$ -связей в молекулах эфиров гликолов было подтверждено⁶¹ совпадением экспериментально определенных дипольных моментов с вычисленными теоретически на основе такого предположения. Наличием свободного вращения объясняется и ухудшение сольватирующей способности эфиров этиленгликоля при увеличении размера боковых алкильных групп, так как повышается вероятность экранирования ими атомов кислорода. Как мы видели (табл. 3), стерические затруднения сольватации иона металла отчетливо отражаются на величине термодинамических параметров образования аддукта.

Интересно отметить, что прочность комплексов хлорного олова с эфирами гликолов⁵⁸, так же как и величины $C_{\text{нд}}$ или $C_{\text{иия}}$ (стр. 273), уменьшаются следующим образом при изменении числа метиленовых групп n : $2 > 3 > 4 > 1$. Вместе с тем изменение длины алкильных групп эфиров гликолов влияет на реакцию комплексообразования с SnCl_4 меньше, чем на сольватацию Na^+ -ионов, поскольку прочность комплексов SnCl_4 с 1,2-диметоксиэтаном и 1,2-дибутоксиэтаном практически одинакова. Это не кажется странным, так как обычно чем сильнее взаимодействие, тем оно менее чувствительно к структурным факторам.

Данные по термодинамике реакции натрия с дифенилом позволили^{45, 46} также сделать некоторые заключения о механизме сольватации.

Так, если растворителем является эфир этиленгликоля или его смесь с гептаном, то зависимость $\lg K - 1/T$ выражается двумя прямыми разного наклона, а величины ΔH и ΔS имеют по два разных значения, смотря по тому, в какой области температур проводится реакция в данном растворе (табл. 3, №№ 2, 3, 5—12, рис. 1). Это можно объяснить ступенчатым механизмом сольватации иона натрия. Поскольку его координационное число равно четырем⁶³, а молекулы эфиров этиленгликоля способны одновременно образовывать по две донорно-акцепторных связи, имеются два вида хелатных комплексов — с одной (стр. 276) и с двумя молекулами эфира:

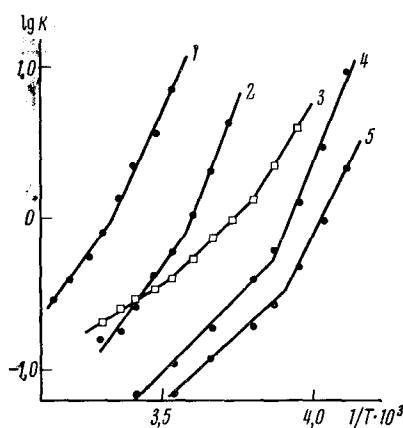
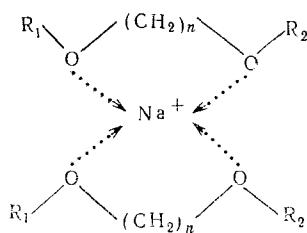


Рис. 1. Зависимость $\lg K - 1/T$ для реакции образования натрийдифенила: 1 — 1,2-диметоксиэтан — гептан; 2 — 1,2-метоксиэтоксиэтан — гептан; 3 — тетрагидрофуран — гептан; 4 — 1,2-диэтилоксиэтан; 5 — 1,2-диэтиоксиэтан — гептан

Понижение температуры благоприятствует образованию координационно-насыщенных сольватов. При этом абсолютные значения ΔH и ΔS увеличиваются. Шварц⁷⁰ также пришел к выводу, что в сольватации иона Na^+ участвуют две молекулы 1,2-диметоксиэтана или четыре молекулы тетрагидрофурана. Температуру, при которой происходит излом прямых $\lg K - 1/T$ надо рассматривать как температуру перехода одного вида сольватов в другой. Она понижается по мере увеличения стericеских препятствий сольватации: 1,2-диметоксиэтан (303°K) $>$ 1,2-метоксиэтоксиэтан (283°K) $>$ 1,2-диэтиоксиэтан (258°K). Указаны температуры, установленные для смеси эфира с гептаном⁴⁶.

В отличие от эфиров гликолей каждая молекула тетрагидрофурана может образовать лишь одну донорно-акцепторную связь с катионом. По температурной зависимости логарифма константы равновесия реакции натрия с дифенилом в смеси тетрагидрофурана с гептаном удалось выявить три ступени сольватации из четырех возможных (табл. 3, №№ 16—18, рис. 1). Изломы прямой приходятся на температуры 283°K и 263°K . Судя по литературным данным⁵², полученным иным методом, катион Na^+ полностью сольватирован в тетрагидрофуране только при 200°K . Возникновение координационно-насыщенного комплекса (сольвата) катиона сопровождается ослаблением кулоновского взаимодействия ионов. Поэтому прирост ΔH реакции при понижении температуры соответствует не дополнительной теплоте сольватации, а разности между ней и убылью энергии кулоновского взаимодействия.

Предположение о ступенчатом механизме сольватации в тетрагидрофуране выдвигали Медведев, Гантмахер с сотрудниками⁷¹ для объяснения влияния добавок эфиров на сдвиги в спектре дифенилалкиллития. При этом допускалась возможность двух ступеней сольватации катиона в ионной паре — одной и двумя молекулами⁷². Ступенчатость сольвата-

ции алкиллития эфирами, содержащими один и два атома кислорода, сказывается также на кинетике реакции бутиллития с бутилбромидом⁷³.

Сольватация органических анионов эфирами за счет донорно-акцепторного взаимодействия маловероятна, скорее взаимодействие растворителя с анионрадикалом носит кулоновский характер. Энергия сольватации анионрадикала в таком случае должна быть примерно того же порядка, что и энергия вторичной сольватации катиона. Следовательно, влияние растворителя на образование анионрадикалов, особенно учитывая малые изменения полярности эфиров, определяется главным образом сольватацией катиона.

III. РОЛЬ СОЛЬВАТАЦИИ КАТИОНОВ В РАВНОВЕСИЯХ ИОННОЙ ДИССОЦИАЦИИ АДДУКТОВ

Изучение ионной диссоциации аддуктов в эфирных растворах позволяет подтвердить и углубить высказанные выше представления о сольватации катионов.

В табл. 6 приводятся значения молярной электропроводности натрийнафталина (I — 0,0023 моль/л; II — 0,004 моль/л), исправленные на вязкость растворителя^{42, 45}.

Как видим, величина $\Lambda\eta$ при переходе от диглима к тетрагидропирану уменьшается почти в 600 раз, хотя диэлектрические постоянные растворителей мало изменяются. Повторяется, что величина $\Lambda\eta$ соответствует сольватирующей способности растворителей (ср. табл. 5), так как уменьшение степени сольватации благоприятствует ассоциации ионов. Вообще же последняя в эфирных растворах значительна, и аддукт, в основном, находится в виде ионных пар. Это следует из результатов определения ориентировочных значений констант диссоциации (K_d литий-, натрий- и калийнафталина, вычисленных⁴² по методу Фуосса — Крауса⁷⁴ на основании

ТАБЛИЦА 6

Молярная электропроводность растворов натрийнафталина при 293° К, исправленная на вязкость ($\Lambda\eta$, см²ом⁻¹ спуаз)⁴⁵

Растворитель	$\Lambda\eta$		$\Delta\eta_{20^\circ}$
	I	II	
Диглим	6,2	5,8	7,25
1,2-Диметоксиэтан	3,3	3,3	6,96
1,2-Метоксиэтоксиэтан	0,77	0,4	5,77
Тетрагидрофуран	0,59	0,44	7,31
1,2-Диэтоксиэтан	0,09	0,03	4,89
Тетрагидропиран	—	0,01	5,4

измерений концентрационной зависимости молярной электропроводности (табл. 7).

Константы диссоциации аддуктов и некоторых других щелочно-органических соединений в растворе тетрагидрофурана, определенные другими авторами^{52, 75—79}, тоже имеют величину порядка 10⁻⁶—10⁻⁷ моль/л (табл. 8).

Степень диссоциации литийнафталина в 1,2-диметоксиэтане и тетрагидрофуране, а также натрийнафталина в 1,2-диметоксиэтане при 293° К и концентрации порядка 0,002 M примерно равна 0,1. Величина $\Lambda\eta$ для растворов натрийнафталина в диглиме в этих же условиях лишь вдвое больше, чем в 1,2-диметоксиэтане (табл. 6), т. е. и в растворителе более высокой сольватирующей способности, чем 1,2-диметоксиэтан, все еще очень велика концентрация ионных пар. Разбавление раствора натрийнафталина в 1,2-диметоксиэтане до 10⁻⁴ M незначительно повышает степень диссоциации — примерно до 0,3.

Этим фактам противоречит утверждение Хойтинка⁵¹ о полной диссоциации натрийнафталина в 1,2-диметоксиэтане на свободные сольвати-

рованные ионы. Вместе с тем, точку зрения Хойтинка разделяли Вайсман⁵² и ряд других авторов^{53, 54}, изучавших спектры ЭПР анионрадикалов.

В спектре ЭПР раствора натрийнафталина в тетрагидрофуране имеется дополнительное расщепление, которое отсутствует в случае раствора в 1,2-диметоксистане⁵². Интенсивность этого расщепления уменьшается с понижением температуры. При 200° К оно практически полностью исчезает, и спектр становится идентичным спектру раствора в 1,2-диметоксистане. Аналогичные наблюдения были сделаны относительно растворов натрийнафталина в метилтетрагидрофуране, тетрагидропиране и диоксане⁵².

Дополнительное расщепление в спектре ЭПР вызвано взаимодействием неспаренного электрона анионрадикала с ядром катиона Na^+ . Такое взаимодействие неосуществимо, если ионы свободны. Поэтому авторы⁵² полагали, что в 1,2-диметоксистане аддукт полностью диссоциирован, тогда как в остальных эфирах он находится главным образом в состоянии ионных пар. Отсутствие дополнительного расщепления в тетрагидрофуране при 200° К и ниже означает, таким образом, по мнению авторов, что натрийнафталин в этих условиях также полностью диссоциирован. Увеличение степени диссоциации с понижением температуры объясняется⁵¹ ростом величины ДП растворителя. Роулэндс⁸¹ тоже наблюдал дополнительное расщепление в спектрах ЭПР анионрадикалов пиразина и пиридинина (полученных в реакции с натрием) в тетрагидрофуране, но не в 1,2-диметоксистане. При этом, как и в работе⁵², не было обнаружено взаимодействия неспаренного электрона с ядром иона калия. По мнению Хаша³⁶, это объясняется недостаточной разрешающей способностью приборов, поскольку рассмотрение спектральных данных с помощью метода молекулярных орбит приводит к выводу о наличии сильной ионной ассоциации в растворах аддуктов нафталина и антрацена с литием, натрием и калием в тетрагидрофуране. Более поздние работы в известной мере подтвердили правоту Хаша. В частности, было установлено расщепление в спектре ЭПР калийдифенила⁸² в растворах (в порядке уменьшения степени ассоциации) тетрагидропирана, дигидропирана и тетрагидрофурана, тогда как в случае 1,2-диметоксистана наблюдали спектр «свободного» анионрадикала.

ТАБЛИЦА 7
Константы диссоциации ($K_d \cdot 10^6$ моль/л)
аддуктов нафталина при 293° К

Растворитель	Li	Na	K
1,2-Диметоксистан	16	25	6,5
Тетрагидрофуран	18	1	0,5

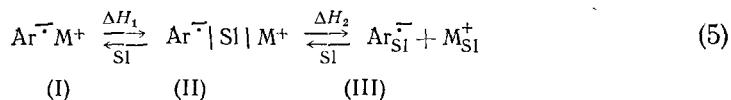
ТАБЛИЦА 8
Константы диссоциации аддуктов в тетрагидрофуране

Аддукт	$T, ^\circ\text{K}$	$K_d \cdot 10^6$ моль/л	Ссылки на лите- ратуру	Аддукт	$T, ^\circ\text{K}$	$K_d \cdot 10^6$ моль/л	Ссылки на лите- ратуру
Литийнафталин	293	1,0	75	Натрийтерфенил	298	3,8	76
Натрийнафталин	295	1,7	52	Натрийпирен	298	7,0	76
То же	293	1,0*	80	Натрийперилен	298	23	76
»	298	0,2*	76	Натрийтетрафенилэтилен	298	2,0	77
Натрийдифенил	298	1,2	76	Натрийфлуоренил	298	0,7	78
Натрийантрацен	298	4,6	76	То же	203	40	78
Натрийтетрацен	298	15	76	Натрийстирол	298	0,15	79

* Расхождение величин K_d в работах 76, 80 вызвано неодинаковым способом расчетов, основанных на практически совпадающих результатах измерений. На наш взгляд, нет необходимости прибегать к более точному способу расчета 76, поскольку для вычислений величины Δ_∞ приходится проводить далескую экстраполяцию экспериментальной кривой $\Delta C - V C$.

Сведения о влиянии растворителя и катиона на ионную ассоциацию были получены с помощью метода ЭПР и другими авторами. Френкель с сотрудниками⁵⁴ показал, что степень ассоциации анионрадикалов циклооктатетраена с катионом уменьшается в таком порядке (указан катион и растворитель): Na^+ , тетрагидрофуран $>$ Na^+ , диметоксистан \gg Li^+ , тетрагидрофуран $>$ Li^+ , диметоксистан. На основании аналогичных опытов Маккор и Де-Бур⁵³ пришли к выводу, что литий-, натрий- и калийпирацен полностью диссоциированы на ионы в 1,2-диметоксистане и нацело ассоциированы в метилтетрагидрофуране в области температур от 300 до 180° К. В растворе тетрагидрофурана спектр «свободного» анионрадикала появился в случае K^+ — при 183° К, Na^+ — при 193° К, тогда как с Li^+ он наблюдался при всех температурах. Как видно, результаты работ^{52–54, 81, 82} полностью согласуются с представлениями об относительной сольватирующей способности растворителей и о зависимости степени сольватации от радиуса катиона.

Противоречие между выводом о возможности полной диссоциации аддуктов в эфирных растворах, сделанным в литературе на основании изучения спектров ЭПР, и результатами, полученными при кондуктометрических измерениях^{42, 46}, разрешается на основе предположения о существовании двух видов ионных пар — контактных (I) и разделенных (II)^{46, 76, 80}. В последних ионы разделены слоем молекул растворителя^{83, 84} (S1). Равновесие диссоциации ионных пар на свободные сольватированные ионы выражается уравнением (5):



Положение равновесия зависит от вида аддукта, растворителя, концентрации раствора и температуры *.

Как отмечают Геске⁸⁶ и Мак-Клеланд⁵⁷, взаимодействие неспаренного электрона с ядром катиона возможно только в контактных ионных парах, а в разделенных ионных парах этому препятствует слой молекул растворителя. Следовательно, спектры ЭПР позволяют судить о концентрации контактных пар, но не о степени диссоциации аддуктов на свободные ионы^{46, 76}.

Идея о существовании двух видов ионных пар используется в последнее время и для объяснения других явлений в растворах щелочноорганических соединений. Так, Смид⁷⁸ обнаружил изменение при низких температурах спектра раствора флуоренилнатрия в тетрагидрофуране. Это явление не может быть приписано образованию свободных ионов, так как константа диссоциации очень мала — $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л при 203° К. Поэтому Смид заключил, что понижение температуры сопровождается переходом контактных ионных пар в разделенные ионные пары с иным спектром. Согласно Смиду⁷⁵, разделенные ионные пары существуют при комнатной температуре в тетрагидрофурановом растворе литийнафталина, а контактные ионные пары — в растворе натрийнафталина в том же эфире.

Аналогичные представления недавно ввел Шварц^{87, 88} в химию живущих полимеров для объяснения влияния растворителя на кинетику полимеризации. По его мнению, активным центром роста цепи живущего полистирола в тетрагидрофуране является разделенная пара, а в диокса-

* Недавно Шварц⁸⁵ подробно рассмотрел проблему разновесий с участием ионов и ионных пар с количественной стороны. Обсуждается влияние растворителя на степень сольватации и подвижность ионов, на их ассоциацию, структура ионных пар и т. д.

не — контактная. Поэтому в первом случае скорость полимеризации примерно в 200 раз выше, чем во втором (противоионом является Li^+). Объяснение Шварца хорошо коррелируется с выводом Мак-Келанда⁵⁷ о существовании контактных пар в растворах аддуктов бензофенона и антрацена с металлами в диоксане.

Механизм диссоциации ионных пар, выражаемый уравнением (5), позволяет также удовлетворительно объяснить^{42, 76, 80} вид кривых температурной зависимости молярной электропроводности аддуктов ароматических углеводородов со щелочными металлами в эфирных растворах (рис. 2). Похожие по виду кривые $\Lambda - T$ получили Хойтник^{89, 90} и Бушов⁹¹ при работе с растворами аддуктов полиаценов в метилтетрагидрофуране. В частности, с понижением температуры электропроводность литиевых аддуктов быстро падает, натриевых — проходит через максимум, а калиевых — медленно повышается (в случае калийпентацена заметен максимум примерно около 220° К). Авторы⁸⁹⁻⁹¹ объяснили результаты тем, что с понижением температуры увеличивается ДП растворителя, вследствие чего равновесие диссоциации ионных пар сдвигается в сторону свободных ионов, и величина Λ растет. Происходящее одновременно увеличение вязкости растворителя снижает подвижность ионов и приводит к падению Λ . Таким образом, вид кривой $\Lambda - T$ определяется конкуренцией двух факторов — изменением степени диссоциации и вязкости.

В соответствии с результатами спектральных исследований Хойтник и Бушов заключили, что эффект вязкости начинает сказываться на величине Λ , когда равновесие диссоциации практически полностью сдвинуто вправо. Авторы утверждают, что литиевые аддукты находятся в растворе в виде свободных ионов уже при комнатной температуре, в то время как полная диссоциация натриевых и калиевых аддуктов происходит при температуре, соответствующей максимальному значению Λ . Однако, если снять эффект вязкости путем умножения Λ на η , то окажется, что практически во всех случаях электропроводность, а, следовательно, и степень диссоциации непрерывно растет с понижением температуры вплоть до 213° К (рис. 3). Сравнение величин $\Lambda_{T \neq T}$ и $\Lambda_{293 \neq 293}$ показывает, что и при 213° К степень диссоциации еще далека от единицы. На этом основании можно сделать вывод⁸⁰, что ниже какой-то температуры, определяемой свойствами изучаемой системы, эффект повышения вязкости растворителя начинает сказываться на величине Λ сильнее, чем рост степени диссоциации. Такое, на первый взгляд, необычное явление получает рациональное объяснение с учетом существования равновесий, отраженных в уравнении (5).

Теплота диссоциации контактных пар на свободные ионы $\Delta H'_d = \Delta H_1 + \Delta H_2$ больше теплоты диссоциации разделенных пар $\Delta H''_d = \Delta H_2$. Отсюда следует, что скорость изменения логарифма константы диссоциации в зависимости от $1/T$, равная $-\Delta H_d/R$, будет больше при диссоциа-

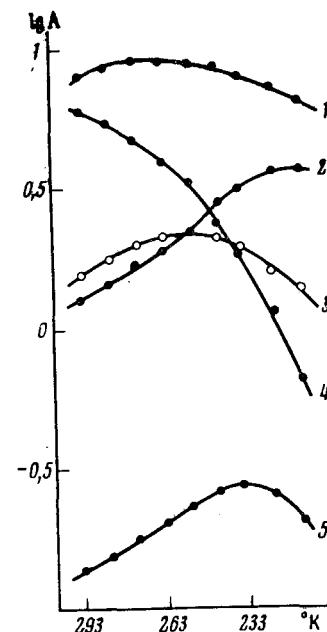


Рис. 2. Зависимость $\lg \Lambda - T$ для растворов натрийнафталина: 1 — 1,2-диметоксиэтан; 2 — тетрагидрофуран; 3 — 1,2-метоксизоксизэтан; 4 — диглил; 5 — 1,2-диэтилэтан

ции контактных пар. Видимо поэтому при относительно высоких температурах, когда концентрация контактных пар много выше концентрации разделенных пар, эффект диссоциации оказывается на величине Λ сильнее, чем эффект вязкости, и Λ растет с понижением температуры. При переходе в область более низких температур, где концентрация контактных пар становится незначительной и рост величины K_d замедляется, преобладающее влияние на величину Λ оказывает эффект вязкости, и Λ падает, т. е. кривая $\Lambda - T$ проходит через максимум.

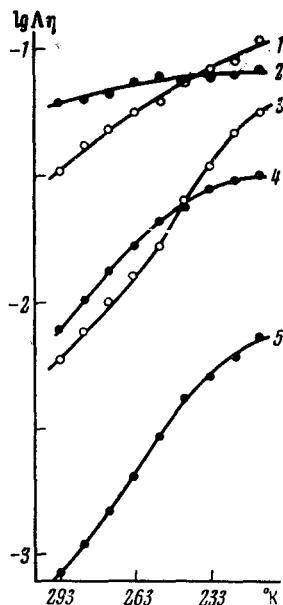


Рис. 3. Зависимость $\lg(\Lambda\eta) - T$ для растворов натрийнафталина: 1 — 1,2-диметоксизетан; 2 — диглиг; 3 — тетрагидрофуран; 4 — 1,2-метоксизетоксизетан; 5 — 1,2-диэтоксизетан

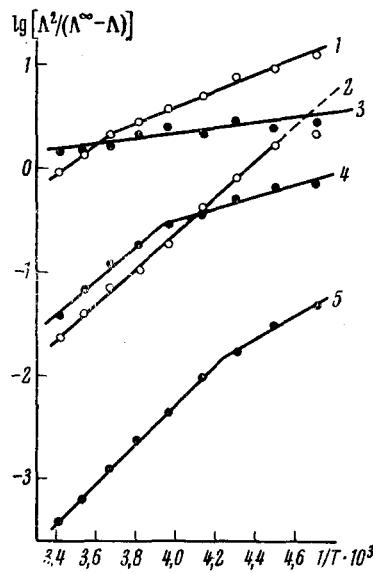


Рис. 4. Зависимость $\lg[\Lambda^2/(\Lambda^\infty - \Lambda) - 1/T]$ для растворов натрийнафталина: 1 — 1,2-диметоксизетан; 2 — тетрагидрофуран; 3 — диглиг; 4 — 1,2-метоксизетоксизетан; 5 — 1,2-диэтоксизетан

Указанное объяснение предполагает, что температура, соответствующая максимальному значению Λ , является температурой перехода одного вида ионных пар в другой. Температура ($^{\circ}\text{K}$) перехода контактных пар натрийнафталина в разделенные ионные пары понижается по мере ослабления сольватирующей способности растворителя: диглиг (>293) $> 1,2\text{-диметоксизетан}$ (273) $> 1,2\text{-метоксизетоксизетан}$ (253) $> 1,2\text{-диэтоксизетан}$ (235) $>$ тетрагидрофуран (213). При этом напрашивается аналогия с температурой превращения одного вида сольватов катиона натрия в другой (стр. 277). Возможно, что образование координационно-насыщенного сольвата сопровождается возникновением разделенных ионных пар.

Существование равновесия между контактными и разделенными ионными парами подтверждается расчетом теплот диссоциации ($\Delta\dot{H}_d$) аддуктов¹². Зная величину молярной электропроводности при бесконечном разбавлении, определенную при какой-либо температуре, и зависимость величин Λ и η от температуры, можно приближенно оценить изменение K_d с понижением температуры. По тангенсу угла наклона прямых, построенных в координатах $\lg K_d - 1/T$ были вычислены ориентировочные значения $\Delta\dot{H}_d$. В согласии с

вышеприведенным объяснением вида кривых $\Lambda - T$ значения ΔH_d неодинаковы в зависимости от того, увеличивается или уменьшается молярная электропроводность Λ с понижением температуры. В первом случае $\Delta H_d \simeq 6-9$ ккал/моль, а во втором $\Delta H_d \simeq 1,5-4$ ккал/моль. Большая величина ΔH_d сопутствует диссоциации контактных ионных пар. Имеющиеся в литературе данные по теплотам диссоциации аддуктов близки к указанным. Вайссман⁵² на основании измерений спектров ЭПР определил для натрий-нафталина в тетрагидрофуране значение $\Delta H_d = -7,6$ ккал/моль, Смид⁷⁸, исходя из данных по электропроводности, получил для флуоренилнатрия в тетрагидрофуране в области 298–253 К (контактные пары) значение $\Delta H_d = -8$ ккал/моль, в области температур ниже 253 К (разделенные пары) $\Delta H_d = -1,5$ ккал/моль. Кривым $\Lambda - T$, которые проходят через максимум, соответствуют два значения ΔH_d , причем меньшая величина ΔH_d , как и следовало ожидать, приходится на более низкие температуры, где преобладают разделенные ионные пары. Графически это проявляется в изломе прямых $\lg K_d - 1/T$ (рис. 4). Температурные области изломов и максимальных значений Λ примерно совпадают⁸⁰.

Эфир	Излом, °К	Максимум, °К
1,2-Диметоксиэтан	~273	~273
1,2-Метоксизотоксиэтан	253	253
1,2-Дизотоксиэтан	235	238

Изложенные соображения о механизме диссоциации и о состоянии аддуктов ароматических углеводородов со щелочными металлами в эфирных растворах хорошо согласуются с данными относительно сольватирующей способности эфиров разного строения. При этом имеется согласие между выводом о существовании двух видов ионных пар (контактных и разделенных) и о ступенчатом механизме сольватации катионов. Из результатов изучения электропроводности эфирных растворов аддуктов нафталина следует, что межионное взаимодействие, определяющее равновесие диссоциации, существенно зависит от условий сольватации катионов.

IV. РОЛЬ МЕТАЛЛА И РАСТВОРИТЕЛЯ В РАВНОВЕСИЯХ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНРАДИКАЛОВ

Аддукт натрия с нафталином, широко применяемый для инициирования анионной полимеризации^{3–7}, при получении в любых эфирах образует раствор, зеленый цвет которого (максимумы поглощения при $\lambda = 365$ и $810 \text{ m}\mu$) обязан присутствию анионрадикалов нафталина. По-иному идет реакция нафталина с литием. В 1,4-диоксане и 1,2-диэтоксиэтане^{45, 92} зеленый цвет анионрадикалов заметен лишь в первый момент со-прикосновения раствора нафталина с зеркалом металлического лития (его приготовление описано в работе⁹³). Затем получается устойчивая красная окраска, что связано с появлением в спектре раствора широкой полосы в области длин волн $\lambda = 550 \text{ m}\mu$. При добавлении избытка нафталина к красному раствору в отсутствие лития этот максимум исчезает и появляется спектр, характерный для анионрадикала нафталина (рис. 5). Описанные явления интерпретированы^{45, 92} как свидетельство образования дианионов нафталина. Их возникновение в начальный момент времени, когда в растворе еще имеется значительное количество нафталина, говорит о том, что в описанных условиях они образуются в результате диспропорционирования анионрадикалов [равновесие (3)].

В тетрагидрофуране и 1,2-диметоксиэтане зеленая окраска анионрадикала нафталина сохраняется до тех пор, пока реакция (1) образования анионрадикалов не дойдет до конца. Лишь затем цвет раствора изменяется, и в спектре появляется полоса в области $\lambda = 550 \text{ мкм}$. Это означает, что в данном случае равновесие (3) сдвинуто вправо, и дианионы получаются преимущественно восстановлением анионрадикалов по уравнению (2).

Хойтник и Бушов⁹⁴ первыми описали спектр дианиона нафталина, который был получен реакцией нафталина с литием в метилтетрагидрофуране. Авторы отметили, что дианионы, обладая высокой реакционной способностью, при комнатной температуре легко протонизируются растворителем, образуя карбанионы ArH^- :



По этой причине не удалось получить спектр дианиона без наложения на него спектра карбаниона, который поглощает свет в области длин волн 350—500 мкм.

Смид⁷⁵ приводит спектр раствора продуктов реакции лития с нафталином в тетрагидрофуране (максимум поглощения дианионов при $\lambda = 555 \text{ мкм}$), очень близкий по форме к измеренному в работе⁹².

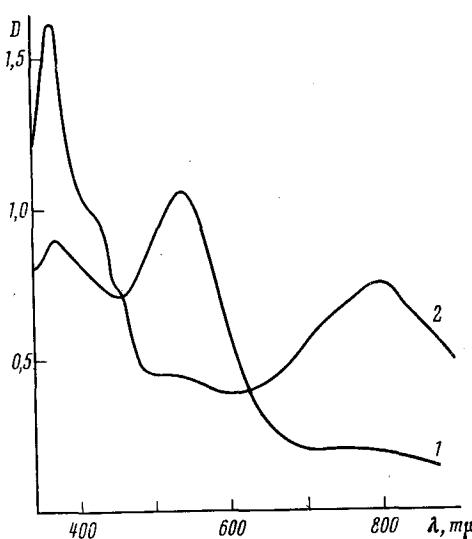
Приготовлению и свойствам растворов дианионов нафталина в тетрагидрофуране посвящены исследования Г. Оливье и С. Оливье^{95—98}. Эти авторы изучили реакции лития и натрия с нафталином в диметоксиэтане и тетрагидрофуране с помощью измерений магнитных свойств растворов образующихся аддуктов. Они обнаружили, что в тетрагидрофуране при условии избытка лития концентрация парамагнитного аддукта намного меньше исходной концентрации углеводорода, тогда как активная щелочность (определяется титрованием пропиловым спиртом) раза в полтора выше щелочности, соответствующей полному переходу нафталина в анионрадикалы (в 1,2-диметоксиэтане, а также с натрием в тетрагидрофуране подобные явления не наблюдались). Отсюда Оливье заключили, что при избытке лития в тетрагидрофуране наряду с анионрадикалами образуются дианионы.

Рис. 5. Спектры аддуктов нафталина с литием в 1,2-диметоксиэтане: 1 — при избытке лития; 2 — при избытке нафталина

ксиэтане и тетрагидрофуране с помощью измерений магнитных свойств растворов образующихся аддуктов. Они обнаружили, что в тетрагидрофуране при условии избытка лития концентрация парамагнитного аддукта намного меньше исходной концентрации углеводорода, тогда как активная щелочность (определяется титрованием пропиловым спиртом) раза в полтора выше щелочности, соответствующей полному переходу нафталина в анионрадикалы (в 1,2-диметоксиэтане, а также с натрием в тетрагидрофуране подобные явления не наблюдались). Отсюда Оливье заключили, что при избытке лития в тетрагидрофуране наряду с анионрадикалами образуются дианионы.

По данным работы⁹⁶ за пять часов в дианионы превращается ~90% нафталина (отношение числа г·атомов лития к числу г·молей нафталина равно 4,5; концентрация нафталина равна 0,15—0,2 моль/л). При этом цвет раствора постепенно изменяется от зеленого к темно-фиолетовому. Добавление к раствору дианионов избытка нафталина, как и следовало ожидать, приводит к восстановлению зеленой окраски и к увеличению парамагнетизма раствора.

Существует определенная связь между состоянием аддукта в растворе и направлением реакции образования дианионов, а именно, реакция диспропорционирования анионрадикалов протекает легче в таких растворах



рителях, где аддукты находятся преимущественно в виде контактных ионных пар, так как, по мнению Гарста⁷⁷, сильное межионное притяжение в них благоприятствует реакции диспропорционирования, компенсируя энергетически невыгодное отталкивание электронов в дианионе. Если же аддукт (литийнафталин) находится в растворе в виде разделенных ионных пар, то электростатическое взаимодействие между ионами выражено слабее, и реакция диспропорционирования практически не идет. Реакции восстановления анионрадикалов так же, как и их образованию по уравнению (1), благоприятствуют растворители с более высокой сольватирующей способностью, в которых присутствуют разделенные ионные пары.

Вопрос о реакциях диспропорционирования наиболее подробно разобран Гарстом^{78, 79, 100} с указанной точки зрения. При изучении влияния растворителя на равновесие диспропорционирования анионрадикалов найдено, что константа диспропорционирования ($K_{\text{диспр.}}$) натрийтетрафенилэтилена⁹⁹ увеличивается в ряду: диглил \simeq 1,2-диметоксиэтан $<$ тетрагидрофуран $<$ 1,4-диоксан, диэтиловый эфир. Для натрийстильбена¹⁰⁰ получена следующая зависимость константы $K_{\text{диспр.}}$ от растворителя: тетрагидрофуран $<$ метилтетрагидрофуран $<$ 1,4-диоксан. Сравнив эти данные с величинами сдвигов в спектре натрийбензофенонкетила в зависимости от растворителя⁵⁵, Гарст пришел к выводу⁹⁹, что ухудшение сольватации ионов (главным образом катиона) способствует сдвигу равновесия в направлении образования дианионов. При понижении температуры растет степень сольватации катиона, а межионное притяжение ослабевает, и поэтому равновесие должно сдвигаться в сторону анионрадикалов, что и наблюдается на опыте. Не противоречит объяснению и отмеченное Гарстом⁷⁷ и Эвансом¹⁰¹ увеличение константы $K_{\text{диспр.}}$ анионрадикалов тетрафенилэтилена в тетрагидрофуре с увеличением радиуса катиона (при комнатной температуре), поскольку межионное взаимодействие в этом растворителе усиливается в ряду катионов $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. Вместе с тем, Гарст⁹⁹ обнаружил, что в метилтетрагидрофуре, сольватирующем способность которого ниже, чем тетрагидрофурана, $K_{\text{диспр.}}$ анионрадикалов стильтбена уменьшается в противоположном, нежели в тетрагидрофуре, направлении, т. е. при увеличении радиуса катиона. Гарст⁷⁷ считает, что такое обращение ряда реакционной способности металлов вызывается конкуренцией межионного взаимодействия и сольватации. Если реакцию проводить в растворителе, хорошо сольватирующем катионы, то с ростом радиуса катиона преобладает эффект сольватации, и величина $K_{\text{диспр.}}$ уменьшается, тогда как в плохо сольватирующем растворителе преобладает эффект межионного взаимодействия и $K_{\text{диспр.}}$ увеличивается с ростом радиуса катиона. Таким образом, и на примере реакций образования дианионов мы убеждаемся в тесной взаимосвязи явления сольватации катионов и межионного взаимодействия (см. также^{102, 103}).

Необходимо подчеркнуть, что описанные выше закономерности влияния растворителя и природы щелочного металла на образование и ионную диссоциацию аддуктов щелочных металлов с ароматическими углеводородами имеют более общее значение, так как в значительной мере распространяются на всю область органических анионных реакций. Для того, чтобы иллюстрировать это положение, можно сослаться на обзорные статьи, опубликованные в этом журнале^{104, 105}, и на работы нашей лаборатории^{73, 106–111}, посвященные изучению ряда анионных реакций в эфирных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. J. McClelland, Chem. Rev., **64**, 301 (1964); Усп. химии, **35**, 508 (1966).
2. E. de Boer, Advances in Organometallic Chemistry, 1964, vol. 2, 115.
3. M. Szwarc, Advances Chemical Physics, Prigogine ed. Interscience, 1959, vol. 2, 147; М. Шварц, Усп. химии, **29**, 1498 (1960).

4. M. Szwarc, *Makromol. Chem.*, **35**, 132 (1960).
5. M. Szwarc, *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, **67**, 763 (1963).
6. M. Szwarc, *Proc. Roy. Soc., A279*, 260 (1964).
7. M. Szwarc, *Svensk. Kemisk. Tidskrift*, **76**, 243 (1964); М. Шварц, Химия и технол. полимеров, **3**, 39 (1965).
8. G. J. Hoijtink, *Chem. Ing. Technik*, **35**, 333 (1963).
9. J. Vidal, J. Chavain, *Revue de l'institut français du pétrole*, **19**, 4218 (1964).
10. W. Schlenk, I. Appenrodt, A. Michael, A. Thal, *Ber.*, **47**, 473 (1914).
11. W. Schlenk, E. Bergmann, *Ann. Chem.*, **463**, 83 (1928).
12. N. D. Scott, J. F. Walker, V. J. Hansley, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2442 (1936).
13. T. R. Tuttle, S. I. Weissman, Там же, **80**, 5342 (1958).
14. В. В. Воеvodский, С. П. Соловьевников, В. М. Чибрикин, *ДАН*, **129**, 1082 (1959).
15. W. Hückel, H. Bretschneider, *Ann. Chem.*, **540**, 157 (1939).
16. D. Lipkin, D. E. Paul, J. Townsend, S. I. Weissman, *Science*, **117**, 534 (1953).
17. H. A. Laitinen, S. Wawzonek, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1765 (1942).
18. G. J. Hoijtink, J. van Schooten, E. de Boer, W. L. Aalbersberg, *Rec. trav. Chim.*, **73**, 355 (1954).
19. G. J. Heijtink, *Contributi teorici e sperimentali di polarografia*, Supplemento a «La Ricerca scientifica», 1960, vol. 5, 3.
20. T. L. Chu, S. C. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3667 (1954).
21. P. Brassen, R. E. Jesse, G. J. Hoijtink, *Molek. Phys.*, **7**, 587 (1964).
22. T. L. Chu, S. I. Weissman, G. E. Pake, D. E. Paul, J. Townsend, *J. Phys. Chem.*, **57**, 504 (1953).
23. S. I. Weissman, J. Townsend, D. E. Paul, G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2227 (1953).
24. D. E. Paul, D. Lipkin, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 116 (1956).
25. T. R. Tuttle, R. L. Ward, S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, **25**, 189 (1956).
26. R. L. Ward, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2086 (1957).
27. E. de Boer, *J. Chem. Phys.*, **25**, 190 (1956).
28. K. Morigaki, K. Kuwata, K. Nigota, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 958 (1956).
29. С. П. Соловьевников, Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1962.
30. P. Balk, G. J. Hoijtink, J. W. H. Schgeurs, *Rec. trav. chim.*, **76**, 813 (1957).
31. K. H. Bushow, J. Dieleman, G. J. Heijtink, *Molek. Phys.*, **7**, 1 (1961).
32. T. R. Tuttle, S. I. Weissman, E. de Boer, *J. Phys. Chem.*, **61**, 28 (1957).
33. P. Balk, S. de Bruijn, G. J. Hoijtink, *Rec. trav. chim.*, **76**, 907 (1957).
34. P. Balk, S. de Bruijn, G. J. Hoijtink, *Molek. Phys.*, **1**, 151 (1958).
35. A. D. McLachlan, Там же, **3**, 233 (1960).
36. N. S. Hush, J. R. Rowlands, Там же, **6**, 201 (1963).
37. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **3**, 1003 (1959).
38. Е. А. Яковлева, Э. С. Петров, С. П. Соловьевников, В. В. Воеvodский, А. И. Шатенштейн, *ДАН*, **133**, 645 (1960).
39. А. Н. Пудовик, А. А. Муратова, Уч. зап. Казанск. Гос. унив., **113**, 7 (1953).
40. J. F. Garst, R. S. Cole, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4352 (1962).
41. В. И. Веденеев, Л. В. Гуревич, В. И. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. А. Франкевич, Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Справочник. Изд. АН СССР, М., 1962.
42. Э. С. Петров, Кандид. диссерт., НИФХИ им. Карпова, М., 1965.
43. Справочник химика, т. I, Госхимиздат, М., 1963, стр. 325, 381.
44. П. Е. Шантарович, О. Б. Саламатина, *ЖХХ*, **34**, 2298 (1964).
45. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, М. И. Белоусова, *ДАН*, **161**, 889 (1965).
46. Э. С. Петров, А. И. Шатенштейн, Теоретическая и экспериментальная химия, **1**, 347 (1965).
47. A. Rembaum, A. Eisenberg, R. Haack, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2291 (1965).
48. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, М. И. Белоусова, К. Г. Янова, Е. А. Яковлева, *ДАН*, **151**, 353 (1963).
49. И. М. Гинзбург, Э. С. Петров, А. И. Шатенштейн, *ЖХХ*, **34**, 2204 (1964).
50. W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, **7**, 93 (1939).
51. A. C. Aten, J. Dieleman, G. J. Hoijtink, *Disc. Faraday Soc.*, **29**, 182 (1960).
52. N. M. Atherton, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1330 (1961).
53. E. de Boer, E. L. Mackog, Там же, **86**, 1513 (1964).
54. H. L. Strauss, Th. J. Katz, G. K. Fraenkel, Там же, **85**, 2360 (1963).
55. J. F. Garst, D. Walmsley, C. Hewitt, W. A. Richards, E. R. Zabolotny, Там же, **86**, 412 (1964).
56. N. Nigota, S. I. Weissman, Там же, **82**, 4424 (1960).
57. B. J. McClelland, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1458 (1961).
58. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, Э. С. Петров, А. И. Шатенштейн, *ЖХХ*, **36**, 1822 (1966).

59. J. L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1959, 3767.
 60. J. Timmermans, A. M. Rette, R. Philipp, Bull. Soc. Chim. Belg., 64, 5 (1955).
 61. И. П. Гольдштейн, Э. С. Петров, Е. Н. Гурьянова, А. И. Шатенштейн, Ж. структ. химии, 7, 222 (1966).
 62. О. А. Осипов, В. И. Минкин, Ю. Б. Клетник, Справочник по дипольным моментам, Ростов-на-Дону, 1961.
 63. Н. А. Измайлов, Ю. А. Кругляк, ДАН, 134, 1390 (1960).
 64. Г. Эйриг, Дж. Уолтер, Дж. Кимбалл, Квантовая химия, М., 1948.
 65. E. L. Muettertis, J. Am. Chem. Soc., 82, 1082 (1960).
 66. N. V. Sidgwick, F. M. Brewers, J. Chem. Soc., 1925, 2379.
 67. G. W. Scherf, R. K. Brown, Can. J. Chem., 38, 2450 (1960).
 68. A. Janes, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 59, 2608 (1937).
 69. H. D. Zook, T. J. Russo, Там же, 82, 1258 (1960).
 70. M. Szwarc, Там же, 87, 5548 (1965).
 71. Д. К. Поляков, Ю. А. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, 150, 1051 (1963).
 72. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, 158, 876 (1964).
 73. А. И. Шатенштейн, Е. А. Коврижных, В. М. Басманова, Кинетика и катализ, 7, 953 (1966).
 74. R. M. Fuoss, Ch. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 476 (1933).
 75. J. Smid, Там же, 87, 655 (1965).
 76. R. V. Slates, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 69, 4124 (1965).
 77. J. F. Garst, E. R. Zabolotny, J. Am. Chem. Soc., 87, 495 (1965).
 78. T. E. Hogen-Esch, J. Smid, Там же, 87, 669 (1965); 88, 307, 318 (1966).
 79. D. J. Worsfold, S. Bwywater, J. Chem. Soc., 1960, 5234.
 80. Э. С. Петров, М. И. Белоусова, А. И. Шатенштейн, Сб. Реакционная способность органических соединений, Тарту 2, 316 (1965).
 81. C. A. McDowell, K. F. Paulus, J. R. Rowlands, Proc. Chem. Soc., 1962, 60.
 82. H. Nishiguchi, Y. Nakai, K. Nakamura, K. Ishizu, Y. Deguchi, H. Takaki, J. Chem. Phys., 40, 241 (1964).
 83. E. Grunwald, Anal. Chem., 26, 1696 (1954).
 84. С. Уинштейн, Е. Оллред, П. Е. Клайндинст, VIII Менделеевский съезд, Доклад иностр. ученых, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 48.
 85. M. Szwarc, Makromol. Chem., 89, 44 (1965).
 86. D. H. Geske, A. H. Makai, J. Am. Chem. Soc., 82, 2671 (1960).
 87. D. N. Battacharyya, J. Smid, C. L. Lee, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 69, 612 (1965).
 88. D. N. Battacharyya, J. Smid, M. Szwarc, Там же, 69, 624 (1965); 70, 157 (1966).
 89. G. J. Hoijtink, Ind. Chim. Belg., 1963, 1371.
 90. K. H. J. Buschow, J. Dieleman, G. J. Hoijtink, J. Chem. Phys., 42, 1993 (1965).
 91. K. H. J. Buschow, Thesis Free Universitat, Amsterdam, 1963.
 92. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, М. И. Белоусова, Реакционная способность органических соединений, Тарту I, 191 (1964).
 93. Э. С. Петров, М. И. Белоусова, А. И. Шатенштейн, ЖОХ, 34, 2465 (1964).
 94. K. H. Buschow, G. J. Hoijtink, J. Chem. Phys., 40, 2501 (1964).
 95. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Ztschr. phys. Chem. N. F., 42, 145 (1964).
 96. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Там же, 43, 327 (1964).
 97. С. Henrici-Olivé, S. Olivé, Там же, 43, 334 (1964).
 98. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Там же, 43, 340 (1964).
 99. J. F. Garst, E. R. Zabolotny, R. S. Cole, J. Am. Chem. Soc., 86, 2257 (1964).
 100. E. R. Zabolotny, J. F. Garst, Там же, 86, 1645 (1964).
 101. A. G. Ewans, B. J. Tabner, J. Chem. Soc., 1963, 4613.
 102. R. C. Roberts, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 87, 5542 (1965).
 103. R. Waak, M. A. Dogap, P. West, Там же, 87, 5508 (1965).
 104. А. Дж. Паркер, Усп. химии, 32, 1270 (1963).
 105. Б. Чубар, Там же, 34, 1227 (1965).
 106. А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, Э. С. Петров, ДАН, 136, 882 (1961).
 107. А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, Э. С. Петров, ЖОХ, 32, 1350 (1962).
 108. А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, ДАН, 146, 1109 (1962).
 109. Е. А. Коврижных, Е. А. Яковлева, А. И. Шатенштейн, Высокомол. соед., 4, 183 (1963).
 110. А. И. Шатенштейн, В. А. Бессонов, Е. А. Яковлева, см.⁸⁰, 2, 253 (1965); ЖОХ, 36, 1362 (1966); 37, 101, 109 (1967).
 111. Е. А. Коврижных, Ф. С. Якушин, А. И. Шатенштейн, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 3, 209 (1966).
 Физико-химический ин-т
 им. Л. Я. Карпова, Москва