

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И УГЛЕКИСЛЫХ
ИМ. Л.М. ЛИТВИНЕНКО

На правах рукописи

АГВОДАН КОКУ АГБЕКОВЫ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ СОЛЕЙ
N-МЕТОКСИКАРБОНИЛ-(ОКСИ)-ПИРИДИНИЯ.

02.00.04 - Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Донецк 1994

544

- 2

ЛНБ ім. В. Стефаніка



Диссертаци... 00330702 (F)

Работа выполнена в институте физико-органической химии и углеродимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины (г. Донецк).

Научные руководители - доктор химических наук, с.н.с. Рыбаченко В.И.

- кандидат химических наук Семенова Р.Г.

Научный консультант - к.х.н., профессор Николаевский А.Н.

Официальные оппоненты - д.х.н., с.н.с. Кравченко В.В. (with signature) к.х.н., Мельниченко В.И.

Ведущая организация - Харьковский государственный университет

Защита состоится "12" 09 1994 г. в _____ часов на заседании специализированного ученого совета К 16.21.01 в институте физико-органической химии и углеродимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины 340114, Донецк, ул. Р.Люксембург 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института физико-органической химии и углеродимии им. Л.М.Литвиненко.

Автореферат разослан "11" 08 1994 г.

Ученый секретарь специализированного совета К 16.21.01

канд. хим. наук, с.н.с. ЛНБ ім. В. Стефаніка АН України (with signature)

А. Н. Шендрик.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

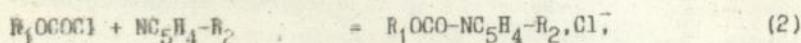
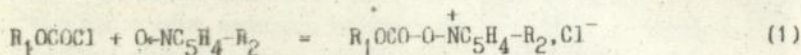
Актуальность. В ряду важнейших вопросов современной физико-органической химии стоит проблема строения и свойств ионных интермедиатов, т.е. промежуточных соединений ионного строения, образование которых постулируется для протекания большинства реакций в растворах, в особенности гомогенно-каталитических. Среди многочисленных органических превращений общеизвестна огромная роль в природе и технике реакций нуклеофильного замещения у ненасыщенных центров (карбонильного, сульфонильного и др.), протекание которых часто сопровождается образованием ионных интермедиатов, среди которых наименее изучены продукты апротонных кислотно-основных взаимодействий органических соединений. Дальнейшее продвижение в понимании механизмов отмеченных выше реакций, количественном описании закономерностей их протекания и др., сдерживается из-за недостатка данных о физико-химических свойствах и строении продуктов апротонных кислотно-основных взаимодействий органических соединений в растворах, отсутствия корреляционных соотношений между структурными и реакционными характеристиками этих соединений, неразвитости общих физико-химических представлений о межмолекулярных взаимодействиях, ведущих к их образованию и пр. Поэтому синтез, определение структурных параметров, выяснение термодинамических и реакционных характеристик продуктов апротонных кислотно-основных взаимодействий органических соединений сегодня весьма актуальны.

Цель работы. Настоящая работа является частью широких исследований связи между структурой и свойствами органических соединений ионного строения, которые ведутся в отделе спектроскопии органических соединений ИнФОР им. Л.И.Литвиненко НАН Украины, и посвящена рассмотрению ряда указанных выше вопросов на примере солей N-алкоксикарбонилония.

Соли N-алкоксикарбонилония (арилоксикарбонилония) образуются при взаимодействии азотистых оснований, в частности гетероциклических, и их N-оксидов с галоидангидридами соответствующих кислот и являются активными переносчиками ацильных групп в различных процессах трансцилирования. Их образование отмечено также в целом ряде других химических процессов, в том числе биологически значимых. Поэтому

В третьей главе приведены и обсуждены результаты спектроскопического, калориметрического и кондуктометрического изучения солей N-алкоксикарбонилония.

1. Спектроскопические характеристики и строение солей N-алкоксикарбонилония. Из уравнений реакций образования изученных солей (1, 2) видно, что строение продуктов и реагентов существенно различно, что находит соответствующее отражение в спектроскопических характеристиках (табл. 1, 2).



где $R_1 - C_2H_5^-, C_6H_5-CH_2^-, C_6H_5^-$;

$R_2 - H-, 4-Cl-, 4-SO_3^-, 4-N(C_2H_5)-$.

Как видно из данных, представленных в табл.1, частоты валентных скелетных колебаний гетероцикла ν_{Ba} и ν_{Bb} в солях на 30-40 см⁻¹ выше, чем в исходных молекулах оснований и близки по величине к аналогичным для протонированных форм 4-диметиламинопиридина и N-оксидов пиридина.

Частоты валентных колебаний C=O (табл.2) мало меняются по сравнению с исходными хлорформатами, т.е. гетероциклический фрагмент в катионе воздействует на карбонильную группу как сильный электроноакцептор, типа атома галогена ($\sigma_{Cl}^+ = 2,7$). Характер взаимодействия различных фрагментов и механизм передачи электронных эффектов в катионах N-алкил- и N-арилоксикарбонилония оценен с помощью интегральных интенсивностей колебаний карбонильной группы $\nu_{C=O}$ и скелетных колебаний ν_{Ba} и ν_{Bb} (ν_{Ba} и ν_{Bb}). Алкокси- и арилоксикарбонильные группы поляризуют π -систему гетероцикла, создают условия для проявления эффектов прямого поляричного сопряжения и перетекания электронной плотности с заместителя на азатгруппу. Это доказываются тем, что наилучшая корреляция величин ν_{Bb} и постоянных σ наблюдается при использовании величин $\sigma_R^+ = \sigma^+ - \sigma_1^0$. Соответствующее корреляционное уравнение для солей N-метоксикарбонилониипиридина имеет вид:





$$\nu_{Bb}^{1/2} = 38,60 - 81,97\sigma_R^+ \quad r = 0,996 \quad (3)$$

Таблица 1.

ИК-спектроскопические характеристики валентных скелетных

колебаний кольца солей N-алкоксикарбонилония $R_1-O-C \overset{O}{\parallel} R_2^+ X^-$

(растворы в CH_3CN , T = 298 K).

NN п/п	R ₁	R ₂	X	ν, см ⁻¹		B.10 ⁻³ , л/моль.см ²	
				8a	8b	8a	8b
1	2	3	4	5	6	7	8
1	CH ₃ ⁻		Cl	1655,0	1590,0		
2	CH ₃ ⁻		ClO ₄	1652,0	1590,0	26,1	7,0
3	CH ₃ ⁻		B(C ₆ H ₅) ₄	1654,0	1590,0	24,0	
4	CH ₃ ⁻	(CH ₃) ₂ N- 	C ₆ H ₅ SO ₃	1652,0	1590,0	27,1	7,4
5	C ₆ H ₅ -CH ₂ ⁻		ClO ₄	1651,0	1592,0	16,6	3,2
6	C ₆ H ₅ ⁻		ClO ₄ ⁻	1653,0	1591,0	21,9	14,0
7	CH ₃ ⁻		Cl	1641,0	1571,0		
8	CH ₃ ⁻		ClO ₄	1641,0	1576,0	21,5	11,3
9	CH ₃ ⁻		B(C ₆ H ₅) ₄	1641,0	1576,0	22,3	
10	CH ₃ ⁻	(CH ₃) ₂ N-  -O	C ₆ H ₅ SO ₃	1641,0	1576,0	22,1	10,3
11	C ₆ H ₅ -CH ₂ ⁻		ClO ₄	1640,0	1566,0	17,4	7,4
12	C ₆ H ₅ ⁻		Cl	1645,5	1587,0		
13	C ₆ H ₅ ⁻		ClO ₄	1645,0	1587,0	20,5	8,9
14	CH ₃ ⁻		ClO ₄	1631,0	1572,0	11,1	6,4
15	C ₆ H ₅ -CH ₂ ⁻	CH ₃ O-  -O	ClO ₄	1627,5	1558,0	8,3	3,2
16	C ₆ H ₅ ⁻		ClO ₄	1630,0	1589,0	2,6	0,1
17	CH ₃ ⁻		ClO ₄	1628,5	1570,0	3,2	0,2
18	CH ₃ ⁻	CH ₃ -  -O	Cl	1628,5			
19	C ₆ H ₅ -CH ₂ ⁻		ClO ₄	1627,0	1550,0	2,6	0,1
20	C ₆ H ₅ ⁻		ClO ₄	1627,5	1590,0	3,2	0,2

Продолжение табл.1




1	2	3	4	5	6	7	8
21	CH ₃ -		ClO ₄	1601,0	1570,0	1,2	0,1
22	CH ₃ -		Cl	1610,0	1576,0		
23	C ₆ H ₅ -CH ₂ -		ClO ₄	1612,0		0,8	0,1
24	C ₆ H ₅ -		ClO ₄	1626,0	1590,0	1,0	0,1

Таблица 2.

ИК-спектроскопические характеристики карбонильной группы солей N-алкоксикарбонилония R₁-O-C(=O)-R₂⁺ X⁻ (растворы в CH₃CN, T = 298 K).

NN ш/ш	R ₁	R ₂	X	$\nu_{C=O}$ см ⁻¹	$\nu_{C=O} \cdot 10^{-3}$ д/моль · см ²
1	2	3		5	6
1	CH ₃ -		Cl	1791,0	17,5
2	CH ₃ -		ClO ₄	1791,0	16,4
3	CH ₃ -		B(C ₆ H ₅) ₄	1793,0	17,8
4	CH ₃ -	(CH ₃) ₂ N- 	C ₆ H ₅ SO ₃	1791,0	18,2
5	C ₆ H ₅ -CH ₂ -		ClO ₄	1789,0	12,9
6	C ₆ H ₅ -		ClO ₄	1799,5	16,7
7	CH ₃ -		Cl	1820,5	16,5
8	CH ₃ -		ClO ₄	1821,0	16,6
9	CH ₃ -		B(C ₆ H ₅) ₄	1821,0	15,3
10	CH ₃ -	(CH ₃) ₂ N- 	C ₆ H ₅ SO ₃	1821,0	17,5
11	C ₆ H ₅ -CH ₂ -		ClO ₄	1813,5	14,1
12	C ₆ H ₅ -		Cl	1826,5	
13	C ₆ H ₅ -		ClO ₄	1824,0	

Продолжение табл.2

1	2	3		5	6	
14	CH ₃ ⁻			ClO ₄	1826,0	20,1
15	C ₆ H ₅ -CH ₂ ⁻	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -N ⁺ -O ⁻		ClO ₄	1821,5	13,6
16	C ₆ H ₅ ⁻			ClO ₄	1828,5	15,4
17	CH ₃ ⁻			ClO ₄	1830,0	18,4
18	CH ₃ ⁻	CH ₃ -C ₆ H ₄ -N ⁺ -O ⁻		Cl	1830,0	
19	C ₆ H ₅ -CH ₂ ⁻			ClO ₄	1824,0	12,4
20	C ₆ H ₅ ⁻			ClO ₄	1832,5	13,4
21	CH ₃			ClO ₄	1831,0	15,6
22	CH ₃ ⁻			Cl	1831,0	
23	C ₆ H ₅ -CH ₂ ⁻	C ₆ H ₄ -N ⁺ -O ⁻		ClO ₄	1826,0	14,6
24	C ₆ H ₅ ⁻			ClO ₄	1833,0	

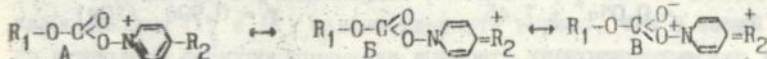
для солей N-бензилоксикарбонилоксипиридиния

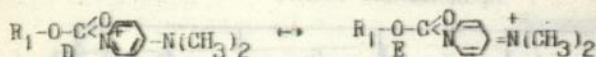
$$V_B^{1/2} = 32,21 - 70,46\sigma_R^+ \quad \gamma = 0,999 \quad (4)$$

для солей N-фенилоксикарбонилоксипиридиния

$$V_B^{1/2} = 35,00 - 75,65\sigma_R^+ \quad \gamma = 0,999 \quad (5)$$

Таким образом в N-алкил- и N-арилоксикарбонилоксипиридиниевых солях донорные заместители в катионах стабилизируют хиноидные структуры типа:





Об этом же свидетельствует факт линейной корреляции между величинами $\nu_{C=O}$ и σ^+ -константами заместителей. Соответствующее корреляционное уравнение для солей N-метоксикарбонилоксипиридиния имеет вид:

$$\nu_{C=O} = 1831,3 + 6,10\sigma^+ \quad \gamma = 0,994 \quad (6)$$

для солей N-бензилоксикарбонилоксипиридиния

$$\nu_{C=O} = 1826,4 + 7,36\sigma^+ \quad \gamma = 0,994 \quad (7)$$

для солей N-фенилоксикарбонилоксипиридиния

$$\nu_{C=O} = 1833,3 + 5,61\sigma^+ \quad \gamma = 0,982 \quad (8)$$

В ПМР спектрах отмечено, что электронодонорные заместители увеличивают экранирование соответствующих ядер, причем, наибольший эффект наблюдается для соседних с заместителем β -протонов пиридиниевого кольца. Соответствующие корреляционные уравнения для катионов N-бензилоксикарбонилоксипиридиния имеют вид:

$$\delta_{\alpha(C-H)} = 0,40\sigma^+ + 8,84 \quad \gamma = 0,969 \quad (9a)$$

$$\delta_{\beta(C-H)} = 0,81\sigma^+ + 8,19 \quad \gamma = 0,994 \quad (9b)$$

$$\delta_{CH_2} = 0,04\sigma^+ + 5,45 \quad \gamma = 0,999 \quad (9в)$$

а для катионов N-фенилоксикарбонилоксипиридиния имеет вид:

$$\delta_{\alpha(C-H)} = 0,40\sigma^+ + 8,82 \quad \gamma = 0,969 \quad (10a)$$

$$\delta_{\beta(C-H)} = 0,81\sigma^+ + 8,20 \quad \gamma = 0,994 \quad (10b)$$

$$\delta_{Ph} = 0,05\sigma^+ + 7,45 \quad \gamma = 0,996 \quad (10в)$$

Практически полное совпадение параметров корреляционных уравнений для кольцевых протонов катионов с различными по строению ацильными фраг-

ментами указывает на незначительное влияние N-заместителя на распределение заряда в гетероциклическом фрагменте катиона.

В длинноволновой ИК-области в спектрах всех изученных нами солей, суспендированных в вазелиновом масле, регистрируются полосы поглощения, отсутствующие в спектрах исходных реагентов. Положение их в спектре (ниже 200 см^{-1}) и чувствительность к массе аниона указывают, что происхождение этих полос обусловлено не внутримолекулярными, а межмолекулярными модами, т.е. в нашем случае колебаниями ионов относительно друг друга. Все изученные нами хлориды поглощают при $100-115 \text{ см}^{-1}$, перхлораты — при $70-80 \text{ см}^{-1}$, тетрафенилбораты — при $55-65 \text{ см}^{-1}$. Интенсивности этих колебаний (растворы в CHCl_3) подчиняются закону Ламберта-Бера, следовательно это поглощение относится к одному сорту частиц, а именно, ионным парам.

В табл.3 представлены интегральные интенсивности полос поглощения межионных колебаний (ν_{\pm}), дипольные моменты (μ) ионных пар ряда хлоридов N-алкоксикарбонилония в растворах хлороформа, рассчитанные по уравнению Дебая, и межионные расстояния в ионных парах (r_{\pm}).

$$\mu = e r_{\pm} \left[1 - \frac{r^3 (\alpha_{+} + \alpha_{-}) + 4\alpha_{+}\alpha_{-}}{r^3 - 4\alpha_{+}\alpha_{-}} \right] \quad (11)$$

В (11) α_{+} и α_{-} — поляризуемости ионов, а r_{\pm} — межионное расстояние в ионной паре.

Из табл.3 видно, что величины r_{\pm} имеют значения характерные для большинства изученных ранее солей N-ацилония и тетраэтилламмония. Вычисленные дипольные моменты ионных пар солей N-алкоксикарбонилония имеют довольно высокие значения для органических солей, что позволяет говорить об отсутствии ("малости") переноса заряда в контактной ионной паре.

2. Изучение реакций образования и электролитической диссоциации солей N-алкоксикарбонилония.

Равновесия изученных нами реакций образования солей N-алкоксикарбонилония (1) и (2) сильно смещены вправо, что в наших условиях не позволило спектроскопически измерить термодинамические характеристики. Поэтому нами определены энтальпии реакций образования солей путем приема калориметрических измерений.

Таблица 3.

Интегральные интенсивности, межюнные расстояния и дипольные моменты ряда хлоридов N-алкоксикарбонилония (растворы в CHCl_3 , $T = 298 \text{ K}$, $\text{V}_z = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2^-$; $\text{Me} = \text{CH}_3^-$; $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5^-$)

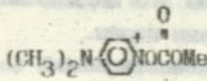
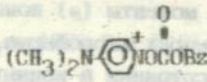
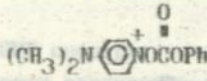
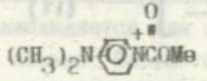
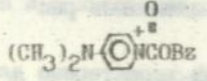
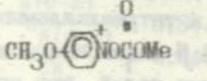
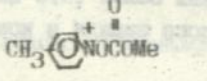
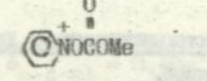
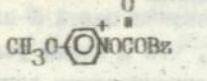
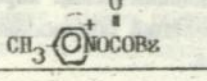
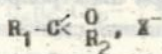
Катион	V_z л/моль·см ²	r_z 10 ¹⁰ , м	α_z 10 ³⁰ , м ³	μ , Д
	11800	4.44	20.9	15.6
	10300	4.92	29.9	19.0
	10800	4.80	28.1	18.2
	10600	4.54	20.5	16.3
	11300	4.82	28.4	18.3
	11600	4.34	18.3	14.9
	10700	4.40	17.6	14.8
	12000	4.21	15.8	13.9
	10500	4.80	27.3	18.2
	11200	4.71	26.6	17.5

Таблица 4

Энтальпии образования ряда солей N-алкоксикарбонилония
в растворах SnCl_4 .



№№/п/п	R_1	R_2	X^-	$-\Delta H,$ кДж/моль
1	$\text{CH}_3\text{O}-$	$4-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-$	Cl	131
2	$\text{CH}_3\text{O}-$	$4-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{O}-$	Cl	114
3	$\text{CH}_3\text{O}-$	$4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{O}-$	Cl	47
4	$\text{CH}_3\text{O}-$	$4-\text{CH}_3-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{O}-$	Cl	51
5	$\text{CH}_3\text{O}-$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{O}-$	Cl	10

Из табл. 4 видно, что взаимодействие метилхлорформиата как с 4-диметиламинопиридином, так и с N-оксидами происходит со значительным выделением тепла, и величина $-\Delta H$ существенно зависит от основности гетероцидосов. На примере N-оксидов можно проследить влияние природы заместителей в кольце на энтальпии образования хлоридов N-метоксикарбонилония: введение электронодонорного 4-N $(\text{CH}_3)_2$ -заместителя (N 2 в табл. 4) повышает тепловой эффект реакции на 104 кДж/моль по сравнению с незамещенным N-оксидом (N5). Между величинами ΔH и σ -константами заместителей наблюдается линейная зависимость, причем лучшая корреляция достигается использованием σ^+ -постоянных. Соответствующее уравнение имеет вид:

$$-\Delta H = 11,49 - 59,93\sigma^+ \quad r = 0,997 \quad (12)$$

Можно отметить, что энтальпия образования N-метоксикарбонил-4-диметиламинопиридиний хлорида на 17 кДж/моль выше, чем аналогичная величина для N-метоксикарбонилокси-4-диметиламинопиридиний хлорида (№№ 1,2, табл. 4). Анализ термодинамических данных показывает, что это обусловлено, главным образом, большей прочностью связи C-N по сравнению со связью C-O.

На рис. 1 представлены изотермы электропроводности в диапазоне концентраций $10^{-2} - 10^{-4}$ моль/л солей N-метоксикарбонилокси-

4-диметиламинопиридиния в ацетонитриле при 298,15 К. Личейный характер изотерм электропроводности свидетельствует о том, что изученные соединения слабо ассоциированы, и для них не характерно образование ионных тройников и квадруполов. Из зависимостей $\lambda - C^{1/2}$ по методу наименьших квадратов определены коэффициенты уравнения Колярауиза $S_{\text{экв}}$ и предельные эквивалентные электропроводности λ_0 .

Величины экспериментального наклона для исследованных солей превышают теоретический онзагеровский наклон $S_{\text{теор}}$, что указывает на их ассоциацию в ацетонитриле. Значения констант электролитической диссоциации K_D (табл.5) возрастает с увеличением геометрических размеров катионов и анионов, что объясняется ослаблением электростатических взаимодействий в ионной паре. Рост констант электролитической диссоциации с увеличением кристаллографического, а не стоксовского радиуса анионов, свидетельствует в пользу контактной природы ионных пар.

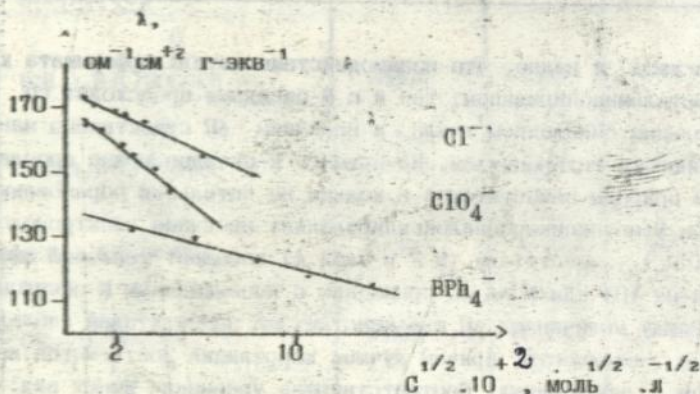


Рис.1. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации для растворов хлорида, перхлората и тетрафенилбората N-метоксикарбонил-4-диметиламинопиридиния. (растворы в CH_3CN , 298 К)

Таким образом, соли N-алкоксикарбонилия ведут себя в растворах ацетонитрила как электролиты средней силы.

Таблица 5.

Константы диссоциации и предельные эквивалентные электропроводности ряда N-алкоксикарбонилониевых солей (р-ры в CH_3CN , $T = 298 \text{ K}$, $\text{Bz} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2^-$; $\text{Me} = \text{CH}_3^-$)

№№ п/п	Катион	Анион	$K_d \cdot 10^2$, моль/л	λ_0 , $\text{см}^2/\text{ом. г-экв}$	Γ_{S} , А
1	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{NOC}-\text{OMe}$	ClO_4^-	12,0	173,2	5,7
2		Cl^-	1,4	173,5	5,7
3	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{NOC}-\text{OMe}$	ClO_4^-	4,2	177,2	5,6
4		$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$	12,0	131,0	7,5
5	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{NOC}-\text{OMe}$	ClO_4^-	2,3	178,4	5,5
6	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{NOC}-\text{OMe}$	ClO_4^-	1,4	179,6	5,5
7	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{NOC}-\text{OBz}$	ClO_4^-	12,4	173,7	5,7
8		Cl^-	1,8	172,2	5,7
9	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{NOC}-\text{OBz}$	ClO_4^-	4,9	176,1	5,6
10		$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$	10,5	131,5	7,5
11	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{NOC}-\text{OBz}$	ClO_4^-	2,8	176,2	5,6
12	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{NOC}-\text{OBz}$	ClO_4^-	1,7	178,4	5,5

Таблица 7.

Константы электролитической диссоциации и химические сдвиги протонов ионных пар. (Bz = C₆H₅-CH₂-)

N п/п	Соединение	K _d , моль/л	δ _{иш} , м.д.
1.	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{C}(=\text{O})\text{OBz} \cdot \text{Cl}^-$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	9,30
2.	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{C}(=\text{O})\text{OBz} \cdot \text{ClO}_4^-$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	8,69
3.	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{C}(=\text{O})\text{OBz} \cdot \text{BPh}_4^-$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	7,78

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы и выделены ряды солей N-метил- и N-бензилоксикарбонилония с анионами различной природы и установлены закономерности электронного и пространственного строения полученных соединений.

2. На основании экспериментального и компьютерного изучения колебательных спектров синтезированных соединений, в том числе в длиноволновой ИК-области:

а) проведено полное отнесение колебательных спектров исследованных соединений;

б) выделены характеристические и аналитические полосы поглощения в ИК-спектрах, и с помощью данных по частотам и интенсивностям колебаний установлен характер взаимодействия функциональных групп в катионах и ионных парах солей.

в) показано, что межионное взаимодействие в ионных парах изученных соединений имеет преимущественно электростатический характер;

г) определены дипольные моменты ионных пар.

3. Определены энталпии реакций образования солей N-алкилокси-карбонилонии и установлены количественные закономерности влияния эффектов структуры на термодинамические характеристики.

4. Показано, что изученные соединения в апротонных растворителях ведут себя как электролиты. Измерены константы электролитической диссоциации ряда солей. Показано, что диссоциации способствуют электронодонорные заместители в пиридиновом кольце катионов и увеличение размеров сопутствующих анионов.

5. С помощью данных ИК и ЯМР спектроскопии, расчетов молекулярных диаграмм и колебательных спектров выяснено, что в растворах апротонных растворителей ионные пары солей 1-алкоксикарбонилонии имеют контактное строение. Сопутствующий анион в них расположен над плоскостью пиридинового кольца.

6. Получен набор фундаментальных физических и физико-химических характеристик солей N-алкил- и N-арлоксикарбонилонии и предложены унифицированные методики синтеза этих соединений.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

1. Арбодан К., Кожевина Л.И., Чотий К.Ю., Семенова Р.Г. О продуктах взаимодействия хлорформатов с азотистыми гетероциклами. - Докл ГНТБ Украины, N 482 - Ук.94.
2. Рыбаченко В.И., Кожевина Л.И., Арбодан К., Семенова Р.Г. Интерпретация колебательных спектров солей N-метоксикарбонил-4-диметиламинопиридина. - Докл ГНТБ Украины, N 317 - Ук.94.
3. Титов Е.В., Семенова Р.Г., Чотий К.Ю., Арбодан К., Рыбаченко В.И. Молекулярные спектры и строения солей хлорформатов с азотистыми основаниями. - Тезис доповідей XI Української школи-семінару "Спектроскопія молекул та кристалів", Харків, 10-16 травня 1993 р, с.105.

244464

