

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. УРАЗОВСКИЙ и И. С. ЩИПКОВА

**О ВЛИЯНИИ ИЗМЕНЧИВОСТИ ТОНКОГО ХИМИЧЕСКОГО  
СТРОЕНИЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ВЕЩЕСТВА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 IV 1953)

Ранее мы неоднократно указывали на существенную роль в химии такого рода изменчивости молекул, которая по незначительности своей хотя и не достигает значений изомерии и таутомерии, однако все же является достаточно глубокой, чтобы сказаться на изменении тех или иных свойств вещества (1).

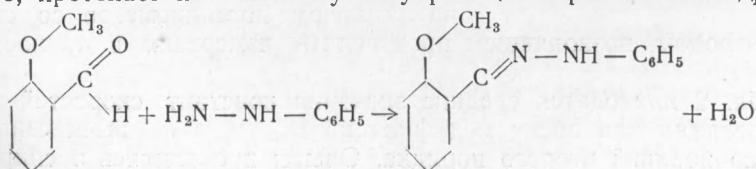
Явления такой изменчивости молекул мы назвали молекулярной полиморфией (2), подчеркивая этим связь ее с полиморфизмом веществ, поскольку последний является наиболее ярким, хотя и не единственным проявлением этой изменчивости. В более широком смысле, вмещающем все разнообразие этих явлений, совместимое, однако, с неизменностью химической природы вещества, они могли бы быть также названы явлениями нехимической изменчивости молекул, если бы они не затрагивали хотя и в малой степени химического строения молекул.

Наиболее наглядное проявление такой тонкой изменчивости молекул, не ведущей к изменению химической природы вещества, можно видеть, например, в установленных нами фактах наличия явной генетической связи между монотропно-полиморфными модификациями и соответствующими им молекулярными формами вещества в растворах. Эта связь, проявляющаяся в сохранении различий в свойствах полиморфных модификаций одного и того же вещества после их растворения, была установлена нами в отношении самых разнообразных свойств и для многих объектов (3).

Особый интерес представляют факты различия в реакционной способности отдельных модификаций полиморфных веществ в растворах. Мы провели исследования реакционной способности двух молекулярных форм *o*-метоксибензальдегида в отношении солянокислых солей фенилгидразина, гидросиламина и семикарбазида в спирто-водных и диоксано-водных растворах; *o*-метоксибензальдегид является монотропно диморфным веществом с температурами плавления для стабильной  $\alpha$ -модификации 38,5° и метастабильной  $\beta$ -модификации 3,5°.

Приводим краткое изложение результатов кинетических исследований реакции отдельных модификаций *o*-метоксибензальдегида с фенилгидразином и гидросиламином.

1. Реакция между *o*-метоксибензальдегидом и фенилгидразином, как известно, протекает по обычному типу реакций образования гидразинов:



За ходом реакции удобно следить по убыли концентрации фенилгидразина. Эта убыль определялась по иоду, вводимому в каждую пробу для взаимодействия с непрореагировавшим фенилгидразином. Непрореагировавший иод в свою очередь связывался приливаемым титрованным раствором гипосульфита, а избыток последнего уже оттитровывался иодом.

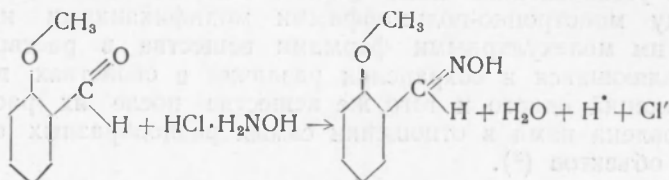
В табл. 1 приводятся примерные результаты опытов, проведенных в диоксано-водном растворе (15% воды) при 10° с исходной концентрацией реагентов 0,0319 М/л.

Таблица 1

α-модификация				β-модификация			
Время в мин.	$C_x$	$C_a - C_x$	$K$ л·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	Время в мин.	$C_x$	$C_a - C_x$	$K$ л·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>
0	0	0,0319	—	0	0	0,0319	—
13	0,0240	0,0079	7,32	15	0,0214	0,0104	4,30
30	0,0278	0,0041	7,10	30	0,0256	0,0063	4,24
45	0,0290	0,0029	7,00	45	0,0271	0,0047	4,02
60	0,0299	0,0020	7,81	60	0,0282	0,0037	3,98
150	0,0311	0,0008	8,12	150	0,0303	0,0015	4,22
Средн. . . . 7,47				Средн. . . . 4,15			

Интересно, что для спирто-водных растворов (15% воды) найденное различие в константах скорости реакции для α- и β-модификации *o*-метоксibenзальдегида оказалось менее существенным, и среднее значение констант при 0° для α-формы равнялось 0,59 л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup> и для β-формы 0,45 л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>.

2. Реакция между *o*-метоксibenзальдегидом и гидроксиламином протекает по обычному типу реакций образования оксимов:



Поскольку в реакцию вводится солянокислая соль гидроксилamina, которая по мере образования оксима отщепляет соляную кислоту, то

Таблица 2

Т-ра в °	Средн. значение констант в л·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	
	$K_\alpha$	$K_\beta$
5	2,08	1,06
15	4,66	2,59
25	8,33	4,15

определение последней в подобных случаях и кладется обычно в основу аналитических измерений. Правда, установление точки нейтрализации, ввиду несовершенства применяемых при этом индикаторов, не может считаться достаточно точным для специальных исследований.

Поэтому мы воспользовались потенциометрическим методом определения эквивалентной точки. Титрование проводилось на ламповом потенциометре со стеклянным электродом, позволявшем производить измерения с точностью до 0,001 в<sup>(5)</sup>.

В табл. 2 приводятся средние значения констант скоростей описываемой реакции для обеих модификаций ( $K_\alpha$  и  $K_\beta$ ), вычисленных по уравнению реакций второго порядка. Опыты проводились в спирто-вод-

ных растворах (15% воды) при 5, 10 и 25°. Исходная концентрация реагентов задавалась равной  $\sim 0,06$  М/л.

Данные табл. 2 показывают, что обе модификации дают примерно один и тот же температурный коэффициент скорости реакции; вычисленные же известным образом соответствующие значения энергии активации оказались практически одинаковыми: для  $\alpha$ -модификации 11 400 кал/моль, для  $\beta$ -модификации 11 200 кал/моль.

Последнее обстоятельство — равенство энергий активации реакций с обеими модификациями — при довольно существенном различии констант скоростей свидетельствует о значительной роли в этих реакциях изменения энтропии ( $\Delta S$ ) при образовании активного комплекса:

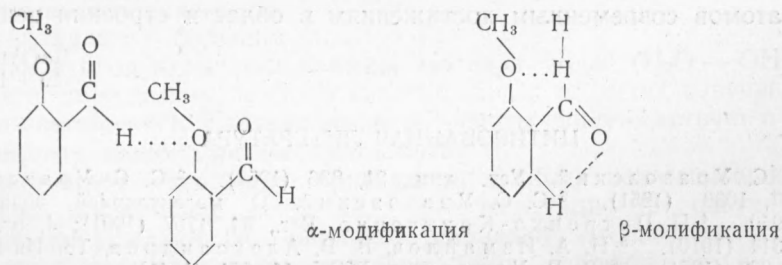
$$K = \frac{kT}{h} e^{-\Delta H/RT} e^{\Delta S/R},$$

где  $\Delta H$  — теплота образования активного комплекса; остальные обозначения общепринятые.

Независимость энергии активации от природы молекулярных модификаций (участвующего в данной реакции) *o*-метоксибензальдегида не является неожиданностью. Этот факт лишь подтверждает, что структурные различия между обеими формами молекул в данном случае, как и следует из теории молекулярной полиморфии, не столь глубоки, чтобы существенным образом сказаться на колебательных функциях распределения энергии молекулы, которыми в основном и определяется энергия активации. Повидимому, эти структурные различия, в частности обуславливающие разную реакционную способность молекулярных модификаций, должны быть связаны в первую очередь с вращательными степенями свободы и лишь при предельных значениях квантовых чисел энергии вращения оказывать известное влияние на энергию колебания соответствующих связей.

Естественно, что в рассматриваемом случае ответственная за реакционную способность вещества карбонильная группа вряд ли существенно различается по энергии  $C=O$ -связи у обеих молекулярных модификаций. Однако вероятность активации вследствие разных стерических условий, создаваемых различием внутренней подвижности альдегидной группы в молекуле, может быть существенно различной.

Мы считаем, что источником структурного различия молекулярных форм *o*-метоксибензальдегида является различие в заторможенных положениях альдегидной группы, совершающей вращательные качания вокруг  $C-C$ -связи, и в характере стабилизации этих положений, т. е. в характере ассоциации. Исходя из таких представлений, мы допускаем существование следующих молекулярных форм *o*-метоксибензальдегида:



Возможность такого рода различий между молекулярными модификациями *o*-метоксибензальдегида не противоречит наблюдаемым свойствам их. Межмолекулярно ассоциированная  $\alpha$ -модификация в кристаллическом состоянии более высокоплавка и менее растворима, чем  $\beta$ -модификация. Менее защищенные  $C=O$ -группы в  $\alpha$ -модификации обуславливают ей большую реакционную способность.

Чтобы получить дополнительные подтверждения высказанным допущениям, мы провели криоскопические определения молекулярного веса обеих модификаций *o*-метоксибензальдегида в диоксане и бензоле при различных концентрациях. Результаты этих определений показали, что в области умеренных концентраций (0,1—0,5 *N*), когда еще применимы криоскопические формулы с соответствующими поправками, в диоксане молекулярный вес  $\alpha$ -модификации *o*-метоксибензальдегида увеличивается до 20% своего нормального значения, в то время как молекулярный вес  $\beta$ -модификации испытывает лишь незначительные отклонения, не превышающие 5%. В бензоле же обе модификации показывают повышенный до 20% молекулярный вес, что, повидимому, указывает на нивелирующее действие этого растворителя на молекулярные формы *o*-метоксибензальдегида. Различие молекулярных весов  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций в диоксане по своему характеру совпадает с нашими предположениями о различии в ассоциации их. Кроме того, оно свидетельствует о некоторой стабилизирующей роли этого растворителя, обеспечивающей дифференцирующее действие его в отношении отдельных молекулярных форм *o*-метоксибензальдегида.

Таким образом, весьма вероятно, что различие в конфигурации молекул  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций *o*-метоксибензальдегида состоит в различном положении СНО-групп, как это указано в приведенных выше формулах, т. е. в изменении ассоциации. Правда, соответствующие молекулярные формы (как конкретный способ существования молекул) следует рассматривать не как стационарно-ассоциированные, а как динамически изменчивые поворотные изомеры, отличающиеся, однако, значительной продолжительностью жизни, превосходящей время между двумя соударениями молекул. Будучи стабилизированными путем сольватации в различных средах, эти изомеры могут оказаться довольно устойчивыми. А в кристаллических фазах, сохраняя лишь незначительные крутильные колебания СНО-групп около указанных положений равновесия, они могут считаться практически заторможенными изомерно-ассоциированными молекулярными формами.

В заключение мы считаем уместным еще раз подчеркнуть существенное значение такого рода изменчивости молекулярных форм, которая, хотя и не приводит к образованию новых веществ, однако столь глубоко изменяет свойства данного вещества, в том числе и его реакционную активность, что с ней неизбежно приходится считаться. Несомненно, что именно недооценка роли этой изменчивости в химии сковывает развитие бутлеровского учения о внутренней подвижности и взаимном влиянии атомов в молекуле в рамках классических представлений об изомерии, таутомерии и др. и тем самым, следовательно, углубляет несоответствие наших взглядов на природу тонких проявлений подвижности атомов современным достижениям в области строения вещества.

Поступило  
19 I 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. С. Уразовский, Усп. хим., **21**, 836 (1952). <sup>2</sup> С. С. Уразовский, ДАН, **77**, 1039 (1951). <sup>3</sup> С. С. Уразовский, О молекулярной полиморфии, Киев, 1950. <sup>4</sup> П. Петренко-Критченко, Бер., **34**, 1702 (1901); J. pr. Chem., [2], **81**, 314 (1910). <sup>5</sup> Н. А. Измайлов, В. В. Александров, Тр. Ин-та хим... ХГУ, **9**, 207 (1951). <sup>6</sup> В. В. Удовенко, ЖОХ, **11**, 271 (1941).