

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY



РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ VI VOL.
ВЫП. 4(22) ISSUE
Декабрь 1969 December

ТАРТУ ★ TARTU

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ VI VOL.

ВЫП. 4(22) ISSUE

Декабрь 1969 December

ТАРТУ ★ ТАРТУ

СО Д Е Р Ж А Н И Е

I. Эффекты строения

стр.

- Б.А. Трофимов, Н.И. Шергина, Э.И. Косицина, А.С. Атавин, А.В. Гусаров, Г.М. Гаврилова, И.С. Емельянов. Электрофильное присоединение к алкоксиэтиленам. У. Н-связи с виниловыми эфирами в качестве оснований. 902
- Б.А. Трофимов, Г.А. Калабин, А.С. Атавин, А.В. Гусаров, И.С. Емельянов, Г.М. Гаврилова. Электрофильное присоединение к алкоксиэтиленам. УI. Спектры ПМР, ρ - π сопряжение и реакционная способность алкоксиэтиленов. .913
- Б.А. Трофимов, И.С. Емельянов, М.Э. Ясельман, А.С. Атавин, Б.В. Прокопьев, А.В. Гусаров, Г.Н. Ванюхин, М.М. Овчинникова. Электрофильное присоединение к алкоксиэтиленам. УII. Реакционная способность и ρ - π сопряжение. Статистический анализ ЛСЭ-соотношений для реакции гидролиза винилалкиловых эфиров. 934
- В.Н. Дронов, И.В. Целинский, И.Н. Шохор. Анионы динитрометильных соединений. ХУП. Кинетика рекомбинации анионов арилдинитрометанов с протонами. 948
- В.К. Крылов, И.В. Целинский, Л.И. Багал. Анионы динитрометильных соединений. ХУШ. Нуклеофильность алифатических динитрометильных производных в реакции Михаэля. 959
- Е.Д. Беляев, Л.И. Котляр, Г.Л. Лысенко, Г.В. Пестова. Строение, свойства и превращения амидов и эфиров. II. О характере протонизации и влиянии структурных факторов на кислотный гидролиз ацетанилидов. 971

- Л.М. Литвиненко, А.И. Кириченко, А.С. Савченко, Л.Я. Галушко. Кинетика катализируемого пиридином ацилирования ариламинов галоидангидридами п-фенилбензойной кислоты. . . . 981
- Л.Е. Холодов, И.Ф. Тищенко, И.В. Персианова, В.Г. Яшунский. Хининдины. IX. Изучение реакции протонирования 3-ацилзамещенных 4-метил-1,2-дигидро-4Н- β -хининдина. . . . 1000
- С.В. Богатков, А.Ф. Попов, Л.М. Литвиненко. Использование стерических констант Тафта для характеристики нуклеофильности аминов. . . 1011
- Б.А. Зайцев, А.Х. Узбекова. Молекулярная рефракция и эффекты строения. III. Реакционная константа фенильной группы, свободная от неаддитивных вкладов. 1023
- Б.А. Зайцев. Молекулярная рефракция и эффекты строения. IV. Аддитивные величины рефракционных констант азота и аминогруппы. 1034
- Б.А. Зайцев. Молекулярная рефракция и эффекты строения. V. Аддитивная величина рефракционной константы карбонильной группы. 1045
- Б.А. Ивин, Г.В. Рутковский, В.А. Кириллова, Е.Г. Сочилин. Ненасыщенные производные гидантоина. IV. Строение нейтральных молекул и анионов замещенных 5-бензилиденгидантоинов. 1055
- Д.Е. Герасименко, С.С. Ткаченко, Я.Б. Штейнберг. Галоидпроизводные 1-аминоантрахинона. I. Основность 1-аминоантрахинона и его хлорпроизводных. 1065
- Э.А. Гейвандов, Г.Э. Владуц, Л.С. Эфрос. Логические схемы структурно-химических информационных запросов. 1073

II. Механизмы реакции.

- С.М. Шейн, Л.В. Брюховецкая, А.Д. Хемлинская, В.Ф. Стариченко, Т.М. Иванова. Ион-радикальный механизм реакций ароматического нуклеофильного замещения. I087
- Ю.Е. Герасименко, С.С. Ткаченко, Я.Б. Штейнберг. Галоидпроизводные I-аминоантрахинона. II. Кинетика хлорирования I-аминоантрохинона и его монохлорпроизводных. II02

III. Эффекты среды.

- Л.М. Литвиненко, А.Ф. Попов, И.П. Гельбина. Влияние среды на скорость реакции фенацилбромидов с аминами. IIII
- Э.Р. Соонике, Ю.Л. Халдна. Протонизация ацетона в водных растворах серной кислоты. II33

CONTENTS

I. Structural Effects

pp.
(Summaries)

- B.A. Trofimov, N.I. Shergina, E.I. Kositsyna, A.S. Atavin, A.V. Gusarov, G.M. Gavrilova, I.S. Yemelyanov. Electrophilic Addition to Alkoxy Ethylenes. V. Vinyl Ethers As a Base in the H-Bonding. 917
- B.A. Trofimov, G.A. Kalabin, A.S. Atavin, A.V. Gusarov, I.S. Yemelyanov, G.M. Gavrilova. Electrophilic Addition to Alkoxy Ethylenes. VI. PMR Spectra, $\rho-\pi$ Conjugation and Reactivity. 932
- B.A. Trofimov, I.S. Yemelyanov, M.E. Yaselman, A.S. Atavin, B.V. Prokopyev, A.V. Gusarov, G.N. Vanukhin, M.M. Ovchinnikova. Electrophilic Addition to Alkoxy Ethylenes. VII. Reactivity and $\rho-\pi$ Conjugation. Analysis of LFE Relations for Vinyl Alkyl Ether Hydrolysis. 946
- V.N. Dronov, I.V. Tselinsky, I.N. Shokhor. Anions of Dinitromethyl Compounds. XVII. Kinetics of Aryl Dinitromethide Anions Recombination with Proton.
- V.M. Krylov, I.V. Tselinsky, L.I. Bagal. Anions of Dinitromethyl Compounds. XVIII. Nucleophilicity of Aliphatic Dinitromethyl in the Michael Reaction. 970
- E.Yu. Belayev, L.I. Kotlar, G.L. Lysenko, G.V. Pestova. Structure, Properties, and Transformations of Amides and Ethers. II. Position of Protonation and Structural Effects in Acid Hydrolysis of Acetanilides. 980

- L.M. Litvinenko, A.I. Kiritchenko, A.S. Sabchenko, L.Ya. Galushko. The Kinetics of Pyridine Catalyzed Acylation of Arylamines with p-Phenyl Acid Halides. 999
- L.E. Kholodov, I.F. Tishchenkova, I.V. Persianova, V.G. Yashunsky. Quinindines IX. Investigation of Protonation of 3-Acyl-Substituted 4-Methyl-1,2-dihydro-4H- β -quinidine. 1010
- S.V. Bogatkov, A.E. Popov, L.M. Litvinenko. Application of Taft's Steric Substituent Constants for the Correlation of Nucleophilicity of Amines. 1021
- B.A. Zaitsev, A.Kh. Uzbekova. Molecular Refraction and Structural Effects. III. Phenyl Group Refraction Constant Free from Non-additive Contributions. 1032
- B.A. Zaitsev. Molecular Refraction and Structural Effects. IV. Additive Values of Refraction Constants of Nitrogen and Amino Group. 1043
- B.A. Zaitsev. Molecular Refraction and Structural Effects. V. Additive Value of Refraction Constant of Carbonyl Group. 1053
- B.A. Ivin, G.V. Rutkovsky, V.A. Kirilova, E.G. Sochilin. Unsaturated Hydration Derivatives. IV. Structure of Neutral Molecules and Anions of Substituted 5-Benzalhydantoins. 1064
- Yu.Ye. Gerasimenko, S.S. Tkachenko, Ya.B. Shteinberg. Halogenated I-Aminoanthraquinones. I. Basicity of I-Aminoanthraquinone and Its Chloroderivatives. 1072
- E.A. Geyvandov, G.E. Vleduts, L.S. Efros. The Logical Schemes of Chemical Structural Information Requests. 1085

II. Reactions Mechanisms.

- S.M. S h e i n, L.V. B r y u k h o v e t s k a y a,
A.D. K h m e l i n s k a y a, V.F. S t a r i -
c h e n k o, T.M. I v a n o v a. Ion-radical
Mechanism in Nucleophilic Aromatic Substituti-
on Reactions. 1100
- Yu.Ye. G e r a s i m e n k o, S.S. T k a c h e n k o,
Ya.B. S h t e i n b e r g. Halogenated I-Amino-
anthraquinones. II. Kinetics of Chlorination of
I-Aminoanthraquinone and Its Chloroderavatives. .1110

III. Solvent Effects

- L.M. L i t v i n e n k o, A.F. P o p o v, Zh.P. G e l -
b i n a. Solvent Effects on Rates of Reactions of
Benzoylmethyl Bromide with Amines. 1131
- E. S o o n i k e, Ū. H a l d n a. A Study of the Basici-
ty of Acetone in Aqueous Sulphuric Acid. 1146

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К АЛКОКСИЭТИЛЕНАМ. У.
Н-СВЯЗИ С ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВАНИЙБ.А.Трофимов, Н.И.Шергина, Э.И.Косицина, А.С.Атавин,
А.В.Гусаров, Г.М.Гаврилова, И.С.Емельянов

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

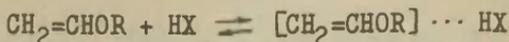
Поступило 24 июля 1969 г.

В качестве приближенной модели начальной стадии переноса протона к системе $\text{CH}_2=\text{CHO}$ изучались Н-связи между алкоксиэтиленами и фенолом в растворе CCl_4 . Зависимость между $\Delta \nu_{\text{OH}}$ (смещение полосы валентных колебаний ОН в ИК-спектре) и $\sum \sigma^*$ распадается на две прямые, соответствующие виниловым эфирам, с одной стороны, и насыщенным, ароматическим эфирам, с другой (значения $\Delta \nu_{\text{OH}}$ для двух последних типов эфиров взяты из литературы). Отсутствие общей корреляции и различные наклоны прямых отражают различие в центрах основности.

Образование Н-связи не влияет на интенсивность двойной связи и положение основных максимумов поглощения винилоксигруппы в ИК-спектре. В простом дивиниловом эфире и дивиниловых эфирах гемдиолов, в которых $\rho-\pi$ -взаимодействие сильно нарушено (данные ПМР- и ИК-спектроскопии), появляются вторые полосы связанного гидроксила, приближающиеся по положению к корреляционной прямой насыщенных эфиров.

Результаты подтверждают выводы кинетических исследований, что алкоксиэтилены являются π -основаниями.

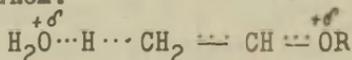
Главнейшие реакции электрофильного присоединения к алкоксиэтиленам в своей решающей стадии представляют перенос протона и начинаются с образования Н-связи между эфиром и реагентом.



X—OH, OR, OCOR, галоген и т.п.

Н-Комплекс следует рассматривать, таким образом, как предшественник переходного состояния, отвечающий определенной точке на восходящей ветви энергетической кривой. Поэтому детальный анализ Н-связей с участием алкоксиэтиленов представляется совершенно необходимым этапом в систематическом развитии теории электрофильного присоединения к ρ - π -сопряженным системам. До сих пор остаются нерешенными следующие вопросы: природа основности алкоксиэтиленов (π - или n -основания), влияние Н-связи на степень ρ - π -сопряжения и на соотношение конформаций, зависимость прочности Н-связи от строения.

О природе основности алкоксиэтиленов нет единого мнения. На примере гидролиза получены многочисленные экспериментальные доказательства^{I-II} необратимой связи протона в переходном состоянии с β -углеродным атомом винильной группы, т.е. с π -облаком:



Схему подтверждают значения^{I-6,8,9} изотопного эффекта дейтерия ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3.0$), наличие общего кислотного катализа^{4,5,9} и отсутствие дис-транс изомеризации при гидролизе β -алкилвиниловых эфиров⁷⁻¹⁰. Независимыми методами^{4,5} показано, что протон перемещен относительно координаты реакции примерно наполовину.

Эти данные исключают n -основность, т.е. альтернативная или даже параллельная координация кислоты по кислороду означала бы, что перенос протона не является лимитирующей стадией реакции, а это противоречит всем перечисленным фактам^x.

^x Кислотно-каталитический гидролиз кислородных n -оснований, например, ацеталей, не подвержен общему кислотному катализу, а $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} < 1$.

С другой стороны, в работе^{I2}, посвященной изучению Н-связи эфиров с фенолом методом ИК-спектроскопии, высказано мнение, что центром с наибольшей основностью в алкоксиэтиленах является атом кислорода. Авторы, как можно понять, основывались при этом на величине сдвига $\Delta\nu_{OH}$ (163 см^{-1}), который заметно отличается^Ж от такового, даваемого алкенами^{I3} ($70-110\text{ см}^{-1}$).

При исследовании внутримолекулярной Н-связи в оксиалкилвиниловых эфирах отмечена^{I4} дублетность полосы связанного гидроксида и несколько меньшее ее смещение по сравнению с предельными аналогами. Одна из полос дублета приписана Н-связи типа $\pi \dots HO$. Надо признать, что при всей эффективности и наглядности спектрального метода исследования Н-связей качественное сравнение мало что дает для выяснения природы центра основности, т.к. при этом никак не учитывается индукционный эффект. Несмотря на большое число работ^{I5} по определению относительной основности эфиров путем измерения сдвигов валентных колебаний протонодоноров, до сих пор, по-видимому, не было сделано попытки коррелировать эти сдвиги с индукционными параметрами заместителей.

В настоящей работе оценена основность ряда алкоксиэтиленов (таблица I) по величине $\Delta\nu_{OH}$ фенола. Результаты сопоставлены с параметрами реакционной способности (константами σ^* и $\lg k_2$ кислого гидролиза исследуемых эфиров), а также с данными измерения интенсивности двойной связи и химсдвигами в ПМР-спектрах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры системы эфир-фенол записывались на спектрометре UR-10. Снималась область $3100-3700\text{ см}^{-1}$ (призма LiF). Растворитель CCl_4 . Концентрация эфира $0,45\text{ M}$, фено-

^Ж Следует заметить однако, что диэтиловый эфир в тех же условиях дает^{I2} сдвиг 280 см^{-1} , т.е. различия между предельными и виниловыми эфирами, по данным той же работы, ощутимо больше.

ла 0,01 М (самоассоциацией фенола в этих условиях можно пренебречь^{12,13}). Использовалась кювета сравнения, слой 10 мм; спектры представлены на рис.1. Широкие максимумы в области 3300–3500 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям О–Н фенола, образующего Н-связь с эфиром. Полоса при 3610 см⁻¹ принадлежит несвязанным молекулам фенола. Абсолютная ошибка измерения $\Delta \nu_{OH}$ составляет ± 3 см⁻¹, а в случае особо широких полос – около ± 5 см⁻¹.

Синтез 2-галогенэтоксиэтиленов (ХУП–ХХ) описан в работе¹⁶; 1,1-бис(винилокси)алканы (ХХ1У, ХХУ) получены дегидрохлорированием соответствующих 1,1-бис(2-хлорэтокси)алканов твердой щелочью. ХХ1У, т.кип. 89–90° (725 мм.рт.ст.), n_D^{20} 1,4160, d_4^{20} 0,9005; ХХУ, т.кип. 41–41,5° (20 мм.рт.ст.), n_D^{20} 1,4240, d_4^{20} 0,8679. Чистота соединений во всех случаях превышала 99% (ГХХ).

Интегральная интенсивность полосы 1635 см⁻¹ (валентные колебания С=C) винил-трет.-бутилового эфира (Х1У) рассчитывалась по методу¹⁷. Спектральная ширина щели при $\nu = 1635$ см⁻¹ – 6,3 см⁻¹.

ПМР-спектры эфиров ХУ, ХХП, ХХ1У получены при частоте 100 мгц, спектры эфира ХУШ – при частоте 60 мгц.

РЕЗУЛЬТАТЫ

ИК-спектры систем винилалкиловый эфир – фенол (рис.1) в области связанного гидроксила (3100–3600 см⁻¹) содержат либо несколько максимумов (эфиры с разветвленными радикалами, ХП–Х1У), либо одну более или менее асимметричную полосу (эфиры нормального строения, Х1, ХШ). Не все максимумы относятся к Н-связи. Некоторые из них, как видно из спектров, снятых в отсутствие фенола (рис.2), характерны для достаточно толстых слоев (1 мм) самих эфиров. Сравнение указанных спектров (рис.1 и рис.2) позволило надежно выделить полосу связанного гидроксила. Полосы в области 3100–3500 см⁻¹ в спектрах винилизопропилового (ХП) и винил-трет.-бутилового (Х1У) эфиров, как свидетельствует такое сравнение,

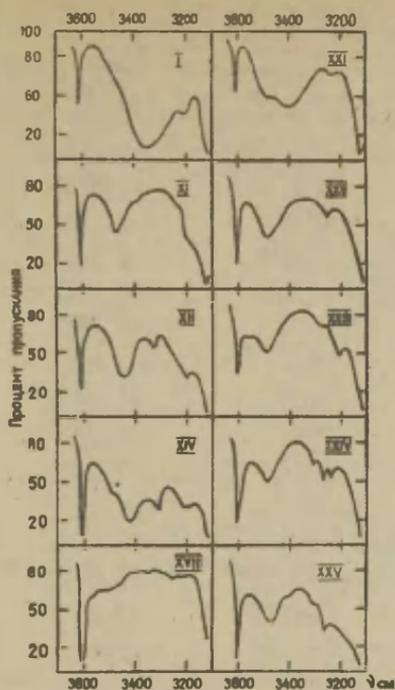


Рис.1. ИК-спектры системы простой эфир - фенол в растворе CCl_4 . Обозначения как в таблице I.

принадлежат разветвленным алкильным радикалам, которые, по данным¹⁸, в толстых слоях заметно поглощают на этих частотах.

В таблице I приведены величины смещения $\Delta\nu_{OH}$ вместе с соответствующими суммами индукционных констант ($\Sigma\sigma^*$). Данные для большинства предельных и ароматических эфиров взяты из литературы^{12,15,19,20}. Зависимость между $\Delta\nu_{OH}$ и $\Sigma\sigma^*$ (рис.3) распадается на две прямые, с различным наклоном, отвечающие, с одной стороны, предельным^ж (I-UI, IX, X, XU^{жж}, XXI^{жжж}) и ароматическим (УП, УШ, XVI) эфирам, с другой -

^ж не имеющим в α -положении к атому кислорода кратных связей;

^{жж} вторая полоса;

^{жжж} относительно фрагмента насыщенного эфира.

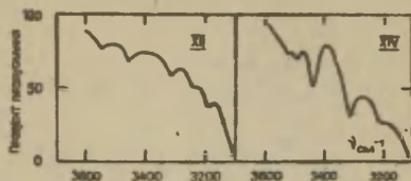


Рис.2. ИК-спектры винилалкиловых эфиров в области $3100-3700 \text{ см}^{-1}$, толщина слоя I мм; обозначены соответствуют таблице I.

Таблица I. Сдвиги $\Delta\nu_{OH}$

№	Эфир	$\Delta\nu_{OH}$, см ⁻¹	$\sum \sigma^*$
I	(C ₂ H ₅) ₂ O	275, 282 ^a , 288 ^b	-0,200
II	C ₂ H ₅ OC ₄ H ₉ -трет.	300 ^a	-0,400
III	(изо-C ₃ H ₇) ₂ O	308 ^b	-0,380
IV	(н.-C ₄ H ₉) ₂ O	286, 292 ^b	-0,260
У	(трет.-C ₄ H ₉) ₂ O	329 ^a , 325 ^b	-0,600
VI	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ O	225 ^a	+0,430
VI	C ₂ H ₅ OC ₆ H ₅	187 ^B	+0,620
VIII	(C ₆ H ₅) ₂ C	120 ^B	+1,240
IX	(ClCH ₂ CH ₂) ₂ O	186	+0,806
X	(C ₂ H ₅ O) ₂ C(CH ₃) ₂	257 ^a	+0,231
XI	CH ₂ =CHOC ₂ H ₅	155	+0,49 ^X
XII	CH ₂ =CHOC ₃ H ₇ -изо.	171 (9 ^F)	+0,400
XIII	CH ₂ =CHOC ₄ H ₉ -н.	160(4), 163 ^B	+0,460
XIV	CH ₂ =CHOC ₄ H ₉ -трет.	184(10)	+0,290
XV	CH ₂ =CHOC ₂ H ₅	95, 145	+1,180
XVI	CH ₂ =CHOC ₆ H ₅	120 ^B	+1,210
XVII	CH ₂ =CHOC ₂ H ₅ CH ₂ F	117(1)	+1,057
XVIII	CH ₂ =CHOC ₂ H ₅ CH ₂ Cl	120(1.5)	+0,993
XIX	CH ₂ =CHOC ₂ H ₅ CH ₂ Br	118(1.5)	+0,986
XX	CH ₂ =CHOC ₂ H ₅ CH ₂ I	123(2.0)	+0,924
XXI	CH ₂ =CHOC ₂ H ₅ CH ₂ OC ₂ H ₅	137, 245	+0,796, +0,110 ³
XXII	CH ₂ =CHOC ₂ H ₅ CH ₂ OCH=CH ₂	118	+0,800
XXIII	CH ₂ =CHOC ₂ H ₅ CH ₂ OC ₆ H ₅	126, 55 ^D	+0,927, +0,810 ³
XXIV	CH ₂ =CHOC ₂ H ₅ OCH=CH ₂	123 ^e	+1,131
XXV	CH ₂ =CHOC(C ₃ H ₇ -изо)OCH=CH ₂	136, 119	+0,931

а) из¹⁹; б) из²⁰; в) из¹²; г) относительная интенсивность; д) ассоциация по кольцу, полосы Н-связей обоих эфирных фрагментов перекрываются; е) асимметрична в сторону высоких частот; ж) σ^* CH₂=CH = 0,59, из²¹; з) для второго эфирного фрагмента; σ^* для CH₂=CHO(CH₂)₂ = 0,21, согласно²².

виниловым эфирам (XI-XV, XVII-XXV). Для предельных и аромати-

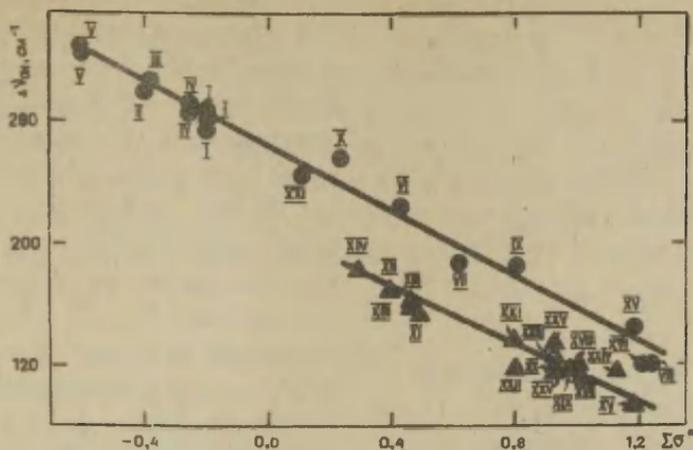


Рис.3. Зависимость ΔV_{0H} фенола от $\Sigma\sigma^*$. ● - предельные и ароматические эфиры; ▲ - виниловые эфиры.

ческих эфиров получено следующее уравнение регрессии:

$$\Delta V_{0H} = 262,6 - 107,9 \Sigma\sigma^*, \quad r = 0,992, \quad S_0 \ 8,8, \quad S_p^* \ 3,4.$$

Для виниловых эфиров:

$$\Delta V_{0H} = 204,5 - 87,9 \Sigma\sigma^*, \quad r = 0,990, \quad S_0 \ 4,0, \quad S_p^* \ 3,9$$

Точки XXII и XXIV, а также точка XXV (вторая полоса), сильно отклоняющиеся от корреляционной прямой, не учитывались.

Как и следовало ожидать, величина ΔV_{0H} также хорошо коррелирует с $\lg k_2$ кислого гидролиза виниловых эфиров (рис.4):

$$\Delta V_{0H} = 203,8 + 37,3 \lg k_2, \quad r = 0,997, \quad S_0 \ 1,5, \quad S_p^* \ 1,0;$$

k_2 - константа скорости второго порядка при 25°C , по данным²³. От корреляционной прямой в этом случае заметно отклоняется точка, соответствующая эфиру XXI (не учитывалось при расчете параметров корреляции), для которого ранее отмечена²³ дополнительная стабилизация переходного состояния р-электронами этокси группы, т.е. еще раз подтверждается, что эффект стабилизации имеет место только в процессе реакции.

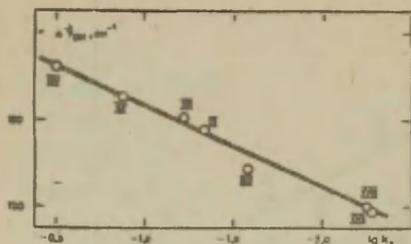


Рис. 4. Линейная зависимость ΔD_0 от $\lg K_2$ кислотного гидролиза виниловых эфиров.

Из таблицы 2 явствует, что участие алкоксиэтилена в образовании Н-связи с фенолом практически никак не отражается на величине интегральной интенсивности (А) полосы валентных колебаний двойной связи. Те же добавки фенола не влияют (в пределах $\pm 1 \text{ см}^{-1}$) и на положения основных характеристических максимумов винилоксигруппы эфира XIV (829, 848, 950, 970, 1163, 1195, 1635 см^{-1}).

Таблица 2

Интегральная интенсивность полосы 1635 см^{-1} в ИК-спектрах смесей винил-трет.-бутилового эфира с фенолом

Соотношение эфир:фенол	1:0	1:0,02	1:0,1	1:0,5
$A \cdot 10^{-4} \cdot M \cdot L \cdot \text{см}^{-2}$	1,35 ^{жж}	1,22	1,47	1,41 ^{жж}

^ж Среднее из 4-х измерений (1.47, 1.39, 1.24, 1.31).

^{жж} Среднее из 2-х измерений (1.37, 1.46).

В таблице 3 помещены значения химсдвигов β -протонов винилоксигруппы и частот внеплоскостных деформационных колебаний $\text{CH}_2=$ некоторых алкоксиэтиленов (выбраны представители с наибольшими различиями в указанных величинах). Эти результаты свидетельствуют, что величина электронной плотности на β -углеродном атоме винильной группы падает (химсдвиг в шкале δ возрастает), а степень магнитной не-

эквивалентности протонов $\text{CH}_2=$ (разность $\Delta\delta$) увеличивается по мере увеличения разветвленности радикала R , с одной стороны, и усилением его акцепторных свойств, с другой. В целом же, несмотря на некоторые изменения в зависимости от строения, сигналы β -протонов остаются аномально сдвинутыми в сторону сильного поля, а частоты внеплоскостных деформационных колебаний $\text{CH}_2=$ остаются аномально низкими по сравнению с другими полярными этиленами. Следовательно, основной вклад p - π -взаимодействия сохраняется во всех случаях.

ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты корреляции $\Delta\nu_{\text{OH}} - \sum \sigma^*$ приводят к выводу, что в алкоксиэтиленах действует дополнительный эффект (помимо индукционного), понижающий основность и, по-видимому, приводящий к полному переносу центра основности на двойную связь. Это соответствует представлениям о делокализации sp^3 -электронных пар атома кислорода за счет p - π -перекрывания:



В пользу изменения природы центра основности и удаления места локализации H -связи от заместителя говорит заметное снижение чувствительности системы к влиянию строения (падение величины ρ^*).

В винилфениловом эфире (XVI) центр основности сохраняется на кислороде (соответствующая точка лежит близко к корреляционной прямой предельных эфиров, рис.3). Это может быть объяснено тем, что за счет конкурентного резонанса с кольцом p - π -взаимодействие в винилоксигруппе сильно ослаблено. Предельные ароматические эфиры, как видно из рис. 3, (УП, XIII) также являются n -основаниями - по-видимому, результат равномерного распределения π -заряда по кольцу и пространственных препятствий копланарности, которые в ариловых эфирах более явно выражены, чем в виниловых.

Таблица 3

Химсдвиги и частоты внеплоскостных деформационных колебаний $\text{CH}_2=$ некоторых алкоксиэтиленов ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$)

№	R	Химсдвиг, δ , м.д.			Частота внеплоскостной деформации $\text{CH}_2=$, см^{-1}
				$\Delta \delta$	
XI	C_2H_5	3.88 ^{a)}	4.07 ^{a)}	0.19	813с. 849ср.пл.
XII	C_3H_7 -изо	3.88 ^{a)}	4.15 ^{a)}	0.27	810 ^{б)} 823 821ср.ш.
XIV	C_4H_9 -трет.	3.85 ^{a)}	4.20 ^{a)}	0.35	824 ^{б)} 826ср. 847ср.
XV	$\text{CH}=\text{CH}_2$	4.21	4.51	0.30	837 ^{в)}
XVIII	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	4.05 ^{a)}	4.17 ^{a)}	0.12	826с.
		3.96	4.09	0.13	
XXII	$(\text{CH}_2)_2\text{OCH}=\text{CH}_2$	3.93	4.08	0.15	821ср.
XXIV	$\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$	4.12	4.45	0.33	840с.

а) Из²⁴; б) из²⁵; в) из²⁶.

Согласно некоторым спектральным критериям⁸, степень сопряжения в винилалкиловых эфирах неодинакова (нарушение π - ρ -копланарности в силу пространственных причин). В таком случае линейную зависимость $\Delta \nu_{\text{OH}}$ от $\Sigma \sigma^*$ можно получить, очевидно, только, если нарушения эти малы или при условии прямой пропорциональности между степенью нарушения

сопряжения и индукционным эффектом^{*}. Можно было предполагать, что участие винилового эфира в Н-связывании в какой-то мере изменяет его исходную конформацию и степень первоначального $\rho - \pi$ -взаимодействия. Однако постоянство величины интегральной интенсивности двойной связи и положений основных максимумов поглощения винилокисигруппы в условиях широкого изменения концентрации фенола (таблица 2) свидетельствуют, что при образовании Н-связи $\rho - \pi$ -система не претерпевает никаких заметных возмущений^{жж}.

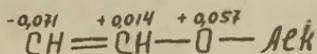
Для устранения противоречия между существованием якобы переменного сопряжения и линейной корреляцией $\Delta \nu_{OH}$ от $\sum \sigma^*$ необходимо признать, что в алкоксиэтиленах основной вклад $\rho - \pi$ -взаимодействия (или, может быть, лучше $\rho - \pi$ -соседства) сохраняется независимо от конформации. Такие спектральные критерии, как небольшие изменения в частоте внеплоскостных деформационных колебаний $CH_2=$ и разность химсдвигов β -протонов, привлекаемые⁸ для оценки степени сопряжения в алкоксиэтиленах, в действительности не отражают этого качества, а скорее лишь характеризуют соотношение конформеров.

В самом деле, частота внеплоскостных деформационных колебаний $CH_2=$ хотя и возрастает в ряду XI < XII < XIV, но весьма незначительно, оставаясь все также необычно низкой (таблица 3). Аналогично, в ПМР-спектрах сигналы β -протонов $CH_2=CH-O$ -группы, несмотря на заметные вариации в зависимости от строения (таблица 3), в общем аномально сдвинуты в сильное поле (более, чем на 0,5-0,7 м.д.), что говорит о сохранении избыточного экранирования. Повышенная электронная плотность на β -углеродном атоме винильной группы хоро-

^{*} Стерические константы заместителей C_2H_5 , C_3H_7 -изо, C_4H_9 -трет. действительно находятся в приближенной линейной связи с их σ^* константами.

^{жж} С этой точки зрения исследование $\rho - \pi$ -взаимодействия с помощью Н-связи дает очевидное преимущество перед кинетическими методами, имеющими дело с переходным состоянием, т.е. сильно возмущенной и по существу разрушенной $\rho - \pi$ -системой.

шо соответствует вытекающему из результатов корреляции $\Delta\nu_{OH} - \sum \sigma^*$ выводу о π -основности виниловых эфиров. С этим согласуются и значения $\Delta\nu_{OH}$ соизмеримые со смещением в случае разветвленных алкенов²⁷ ($\Delta\nu = 65-125 \text{ см}^{-1}$). Наконец, по нашему мнению, на возможность переноса центра основности к метиленовой группе указывают и результаты квантово-механического расчета²⁸:



Некоторые виниловые эфиры (XV, XXIII-XXV) дают с фенолом два максимума связанного гидроксила (таблица I, рис. I). Анализ причин дублетности не противоречит выводу о π -основности алкоксиэтиленов. Степень $\rho - \pi$ -сопряжения в винилоксигруппе зависит не только от стерических препятствий копланарности, но и от индукционного эффекта. Когда радикал - сильный акцептор, исчезают некоторые спектральные признаки сопряжения (например, мультиплетность полосы 1600 см^{-1}). К тому же результату приводит введение заместителя, способного к конкурентному резонансу с атомом кислорода. Появление второго максимума связанного гидроксила в случае эфиров XV, XXIII-XXV скорее всего вызвано тем, что сильно акцепторные (а в XXV и разветвленные) радикалы настолько нарушают обычное $\rho - \pi$ -взаимодействие в винилоксигруппе, что атом кислорода в одной из конформаций снова приобретает способность к фиксации протона. В результате выделяется вторая полоса Н-связи, по сдвигу $\Delta\nu_{OH}$ приближающаяся к предельным эфирам. Наиболее отчетливо это разделение проявляется в спектре простого дивинилового эфира (XV). Одно из его значений $\Delta\nu_{OH}$ ложится близко к корреляционной прямой предельных, а другое - к соответствующей прямой виниловых эфиров (рис. 3). На этом основании можно утверждать, что дивиниловый эфир существует как в "сопряженной" конформации, так и в форме, где полностью отсутствует $\rho - \pi$ -взаимодействие. В соответствии с этим заклю-

чением у эфиров XV, XXIV сигналы протонов $\text{CH}_2=$ (таблица 3) в наибольшей степени уходят из сильного поля, приближаясь по значениям химсдвигов к обычным полярным этиленам. Независимость* протонов $\text{CH}_2=$ при этом тоже возрастает. Повышение частоты внеплоскостных деформационных колебаний $\text{CH}_2=$ в эфирах XV, XXIII-XXV (таблица 3) независимо подтверждает подавление $\rho - \pi$ -взаимодействия.

Авторы глубоко признательны проф. В. А. Пальму за большую помощь в интерпретации экспериментальных данных и принципиально важные советы.

* Иногда⁸ также рассматривается в качестве меры нарушения сопряжения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б.А.Трофимов, М.Ф.Шостаковский, А.С.Атавин и др., Всесоюзная конференция по химии ацетилена, Иркутск, 1965г., Тезисы, стр.49; сб. "Химия ацетилена", "Наука", М., 1968, стр.259.
2. М.Ф.Шостаковский, А.С.Атавин, Б.В.Прокопьев, Б.А.Трофимов и др., ДАН, 163, 1412 (1965).
3. D.M.J.Jones, N.F.Wood, J.Chem.Soc., 5400 (1964).
4. P.Saloma, A.Kankaanpera, M.Lajunen, Acta Chem.Scand., 20, 1790 (1966).
5. A.G.Kresge, Y.Chiang, J.Chem.Soc.(B), 1967, 53, 58.
6. Л.Ф.Кулиш, Л.А.Киприанова, А.Ф.Рекашева, Укр.хим.журн., 33, 934 (1967).
7. I.Okuyama, T.Fueno, H.Nakatsuji, G.Furukawa, J.Am.Chem.Soc., 89, 5826 (1967).
8. A.Ledwith, H.G.Woods, J.Chem.Soc.,(B), 1966, 753.
9. А.Ф.Рекашева, Усп.хим., 37, 2272 (1968).
10. P.Saloma, P.Nisei, Acta Chem.Scandinavica, 21, 1386 (1967).
11. T.Fueno, J.Matsumura, T.Okuyama, E.Furukawa, Bull.Chem.Soc.Japan, 41, 818 (1968).
12. Ю.К.Макситин, Ю.Л.Фролов, А.В.Калабина, В.А.Шевелева, ЖФХ, 38, 2604 (1964).
13. R.West, J.Am.Chem.Soc., 81, 1614 (1959).
14. М.Ф.Шостаковский, Н.И.Шергина, Э.И.Косицына, Б.А.Трофимов, В.И.Лавров, ДАН, 180, 1376 (1968).
15. Э.М.Арнетт, В кн.: "Современные проблемы физической органической химии", "Мир", М., 1967, стр.195.
16. А.С.Атавин, А.В.Гусаров, Б.А.Трофимов, Н.И.Голованова, ЖОрХ, 4, 1561 (1968).

17. А.В.Иогансен, *Опт. и спектр.*, 16 вып.5, 813 (1964).
18. Н.Л.Мсмурри, V.Thoruton, *Analytical Chemistry*, 24, N 2, 318 (1952).
19. R.West, L.S.Whatley, K.J.Lake, *J.Am.Chem.Soc.*, 83, 761 (1961).
20. L.J.Bellamy, G.Eglinton, J.F.Morren, *J.Chem.Soc.*, 1961 4762.
21. В.А.Палы, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967, стр.II5.
22. З.Т.Дмитриева, Канд.диссертация, Л., 1969.
23. Б.А.Трофимов, И.С.Емельянов, А.С.Атавин, Б.В.Прокопьев, А.В.Гусаров, Сообщение III данной серии, этот сборник, 1969 г., в печати.
24. J.Feeney, A.Ledwith, L.H.Sutcliffe, *J.Chem.Soc.*, 1962, 2021.
25. W.J.Potts, R.A.Nyquist, *Spectrochimica Acta*, 1959, 679.
26. A.D.H.Clague, A.Danti, *J.Molec.Spectr.*, 22, 371 (1967).
27. L.P.Kuhn, R.E.Bowman, *Spectrochimica Acta*, A 23, 189 (1967).
28. Ю.Л.Фролов, Канд.диссертация, Иркутск, 1965.

Electrophilic Addition to Alkoxy Ethylenes.

V. Vinyl Ether As a Base in the H-Bonding

B.A.Trofimov, N.I.Shergina, E.I.Kositsyna,

A.S.Atavin, A.V.Gusarov, G.M.Gavrilova,

I.S.Yemelyanov

Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the U.S.S.R. Academy of Sciences

Received July 24, 1969

S u m m a r y

The H-bonding between alkoxy ethylenes (I-XXV, see Table I) and phenol in CCl_4 solution has been studied as an approximation of the transition state of the proton transfer to the $\text{CH}_2=\text{CHO}$ grouping. With the help of IR-technics there were measured the shifts ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) of stretching vibration band in the $3100\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ region. Fig. 1 shows the spectra features. The $\Delta\nu_{\text{OH}}$ values along with those of the saturated and aromatic ethers taken from the literature (see Table 1) were correlated with the relevant sums of the substituent inductive constants ($\sum\sigma^*$). The $\Delta\nu_{\text{OH}} - \sum\sigma^*$ relationship proved to split off to two lines of a different slope (see Fig. 3). The correspondent equations are $\Delta\nu_{\text{OH}} = 200.4 - 81.6 \sum\sigma^*$ (for vinyl ethers) and $\Delta\nu_{\text{OH}} = 262.6 - 107.9 \sum\sigma^*$ (for saturated and aromatic ones).

The absence of a common correlation implies a superposition of the $\rho - \pi$ interaction and the inductive effect. A greater basicity lowering in the alkoxy ethylene case means a stronger $\rho - \pi$ interaction in the vinyloxy group than in the aroxy one. The results of the $\Delta\nu_{\text{OH}} - \sum\sigma^*$ correlation seem to say that the basicity center is brought over to the double bond of the vinyl ethers. The next supports such a suggestion:

1. There are strong evidence that in the transition state of the alkoxy ethylene hydrolysis the proton is tied up to

the $\bar{\pi}$ density and the proton transfer is a rate-controlling step.

2. The $\Delta\nu_{OH}$ shift values in the alkoxy ethylene case differ a little from those ones given by the branched alkenes (up to 125 cm^{-1}). This difference is greater when it is compared with saturated ethers.

3. The MO theory calculations point out that the most electron density is concentrated at the β -C atom of the vinyl group.

According to spectral investigations in the alkoxy ethylene series (XI-XIV) the rotational isomeric form ratio is not the same. Then the linear correlation $\Delta\nu_{OH} - \Sigma\sigma^*$ therefore means that the original $\rho - \bar{\pi}$ interaction in the vinyloxy group does not considerably depend on coplanarity. The intensity of the C=C stretching band is surprisingly fast at different phenol concentrations (see Table 2) as well as the frequency of the $\text{CH}_2=\text{CHO}$ fundamental modes that revealed no proofs of any exciting of the $\rho - \bar{\pi}$ system due to the H-bonding. It suggests also there not to be conformation changes under the H-bonding. Only in case of divinyl ethers (XV, XXIV) the original $\rho - \bar{\pi}$ interaction is partly turned off and so owned up by the NMR- and IR-study (see Table 3) and confirmed through the appearance of the second band of the tied hydroxyl with the $\Delta\nu_{OH}$ value getting near to the saturated ether correlation line.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К АЛКОКСИЭТИЛЕНАМ. УІ.
СПЕКТРЫ ПМР, ρ - π -СОПРЯЖЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБ-
НОСТЬ АЛКОКСИЭТИЛЕНОВ

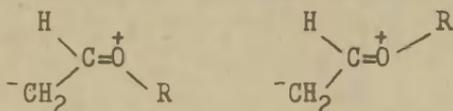
Б.А.Трофимов, Г.А.Калабин, А.С.Атавин, А.В.Гусаров,
И.С.Емельянов, Г.М.Гаврилова

Иркутский институт органической химии СО АН СССР,
Иркутск

Поступило 10 ноября 1969 г.

Реакционная способность алкоксиэтиленов (ρ * кис-
лого гидролиза) удовлетворительно коррелирует с констан-
тами спин-спинового взаимодействия (КССВ) геминальных
и вицинальных (транс-) протонов винильной группы. Однако
значения КССВ также, как и степень неэквивалентности
геминальных протонов, не являются адекватным критерием
интенсивности ρ - π -перекрывания. Последняя может быть
оценена по абсолютной величине химических сдвигов геми-
нальных протонов. Согласно этому критерию, в ряду винил-
алкиловых эфиров степень сопряжения имеет лишь слабую
тенденцию к понижению с ростом разветвленности радикала,
оставаясь в основном постоянной. Из исследованных алк-
оксиэтиленов наименьшим сопряжением обладает простой ди-
виниловый эфир, сигналы CH_2 протонов которого больше
всего отклоняются в слабое поле (около 0,5 м.д.), при-
ближаясь к значениям, нормальным для олефинов. Разность
химических сдвигов $\delta \text{OCH}_2 - \delta \text{CH}_2\text{X}$ эфиров $\text{CH}_2 =$
 $\text{CHOCN}_2\text{CH}_2\text{X}$ линейно связана с групповой электроотрица-
тельностью заместителя.

Связь между строением и степенью ρ - π -сопряжения в алкоксиэтиленах остается неясной. Имеются доказательства¹⁻⁴ существования этих соединений в плоской (цис) и неплоской конформациях. Сама вращательная изомерия здесь обычно рассматривается как результат заторможенности вращения по связям $C_{sp^2}-O$ вследствие резонанса:



К сожалению, пока нет оснований для полной уверенности в том, что вращательная изомерия алкоксиэтиленов не является следствием обычных конформационных эффектов отталкивания связей и неподеленных электронных пар. Разность энтальпий двух устойчивых конформаций диэтилового эфира⁵ (1,1 ккал/моль) даже превышает таковую для этоксиэтилена⁵ (0,8^{*} ккал/моль), хотя о ρ - π -взаимодействии в первом случае не может быть и речи. В плоских конформациях (или почти плоских - с учетом сохранения sp^3 -гибридизации атома кислорода) степень ρ - π -сопряжения должна быть близкой. Однако, если одна из них действительно существенно неплоская, то нарушение ρ - π -копланарности, казалось, не может не отразиться на интенсивности резонанса⁶. Судя по ИК-спектрам, соотношение конформаций сильно варьирует в зависимости от строения⁷. Но интенсивность сопряжения, как показывает корреляция реакционной способности и основности⁸ алкоксиэтиленов с константами σ^* , остается примерно постоянной или пропорциональной индукционному эффекту.

Следовательно, либо в неплоской конформации все-таки сохраняются условия для эффективного ρ - π -перекрывания, либо (в более тесном соответствии с гипотезой о резонансной природе ротамерии алкоксиэтиленов) оба ротамера близки к плоским.

Мы попытались из анализа ПМР-спектров большой серии алкоксиэтиленов получить дополнительные данные о связи меж-

* В растворе 1,1,2-трихлорэтана, в газовой фазе и в неполярных растворителях эта величина может быть несколько выше.

ду ρ - π -сопряжением, реакционной способностью и строением.

Результаты и обсуждение

Винилокси группа дает характерные спектры АВС-типа. Несколько типичных спектров приведено на рис. I.

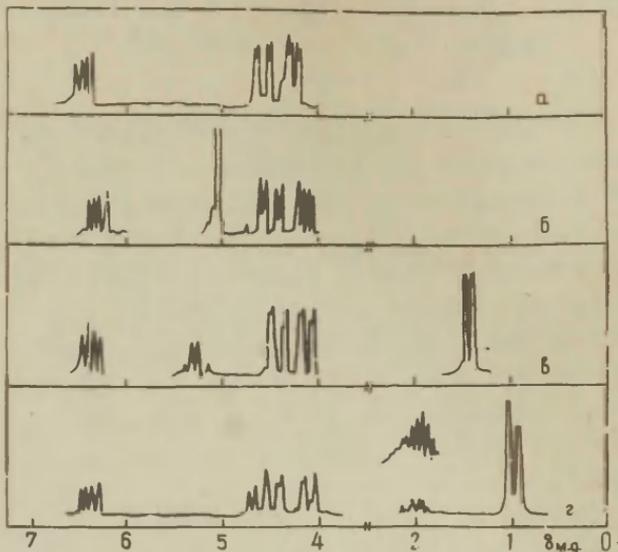


Рис. I. ПМР-спектры дивиниловых эфиров.

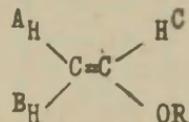
а - простой дивиниловый эфир (IX), б - дивиниловый эфир метилентгликоля (X), в - дивиниловый эфир 1,1-этандиола (XI), г - дивиниловый эфир 2-метил-1,1-пропандиола (XII). Спектрометр 4Н-100 "7801" с рабочей частотой 100 мгц, внутренний эталон - тетраметилсилан.

Величины химических сдвигов (в шкале δ относительно ТМС) и константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) некоторых наиболее различающихся по строению алкоксиэтиленов (I-XII) даны в таблице I.

В ПМР-спектрах алкоксиэтиленов резонанс проявляется в чрезвычайно большом аномальном смещении в сильное поле сигналов $\text{CH}_2=$ протонов⁹⁻¹² (около 1 м.д.) по сравнению с дру-

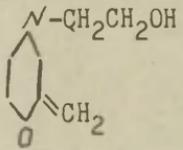
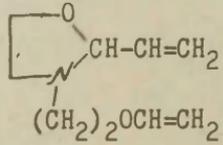
Таблица I

Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия
алкоксиэтиленов



I	Алкоксиэтилен	Химсдвиг, м.д.			КССВ, гц			Источник
		δ_A	δ_B	δ_C	J_AB	J_AC	J_BC	
I	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$	3,85	4,00	6,38	-2,2 -1,8	6,6 6,4	14,4 14,0	/II/ /I8/
II	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{H}_5$	3,88	4,07	6,45	-1,7	6,9	14,9	/II/
III	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_4\text{H}_9-n$	3,95	4,15	6,53	-1,8	6,9	14,4	/II/
IV	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3\text{H}_7-i$	3,88	4,15	6,25	-1,2	6,9	13,7	/II/
V	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_4\text{H}_9-t$	3,85	4,20	6,28	-0,1	6,2	13,2	/II/
VI	$\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{C}=\text{CH} \\ \diagdown (\text{CH}_2)_2\text{OH} \end{array}$	3,96	4,16	6,43	-	-	-	Наши данные

Продолжение

I	2	3	4	5	6	7	8	9
УП		4,08	4,32	-	~ 0	-	-	Наши данные
УШ		3,96	4,15	6,42	-	-	-	"-
IX	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}=\text{CH}_2$	4,21	4,51	6,39	-1,7	6,4	14,0	"- /18/
X	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$	4,12	4,45	6,31	-1,8	6,7	14,2	Наши данные
XI	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}(\text{CH}_3)\text{OCH}=\text{CH}_2$	4,14	4,43	6,38	-1,5	6,5	12,5	"-
XII	$\text{C}_6\text{H}_5=\text{CHOCH}(\text{C}_3\text{H}_7-i)\text{OCH}=\text{CH}_2$	4,13	4,48	6,38	-1,5	6,6	13,8	"-

* Протоны $\text{CH}_2=\text{CH}$ группы в положении 2.

гими замещёнными этиленами. Изменение в гибридизации β -углеродного атома винильной группы, кроме того, согласно¹³, должно отражаться на величине геминальной КССВ (J_{AB}). Наконец, о силе резонанса в винилоксигруппе казалось, можно было судить по степени неэквивалентности β -протонов¹¹, выражаемой разностью химсдвигов ($\Delta\delta = \delta_A - \delta_B$). Если основываться на величинах геминальных КССВ, то в ряду винилалкиловых эфиров (I-V, таблица I), как уже отмечалось¹⁰, S -характер β -углеродного атома уменьшается (степень сопряжения возрастает) с увеличением донорной силы заместителя. Это хорошо согласуется с фактом прямой пропорциональности между индукционными константами σ^* и константами σ_R^+ , характеризующими способность заместителя типа RO вступать в сопряжение с π -системой^{*}. Но степень неэквивалентности β -протонов возрастает в том же направлении, а это, напротив, должно означать падение резонанса¹⁰. В качестве наиболее достоверного критерия авторы¹⁰ первоначально выбрали величины J_{AB} , считая, что это теоретически строже обосновано. Однако в дальнейшем¹³ они предпочли противоположную точку зрения, взяв за критерий интенсивности резонанса величину $\Delta\delta$.

Мы нашли, что реакционная способность алкоксиэтиленов находится в удовлетворительной линейной связи с гем- и транс- КССВ (рис.2).

Уравнения регрессии:

$$\lg k = -0,24 + 0,65 J_{AB}, r = 0,951, S_0 = 0,16, S_p = 0,08 \quad (1)$$

$$\lg k = 6,68 - 0,55 J_{BC}, r = 0,946, S_0 = 0,16, S_p = 0,07 \quad (2),$$

где k - константа скорости кислого гидролиза (второго порядка) при 25°C в 75% (по объему) водном диметилформамиде¹⁴⁻¹⁶. При расчете уравнений (1) и (2) и построении графиков (рис.2) использовано несколько неопубликованных значений k . Приводится R алкоксиэтилена и $\lg k$: C_4H_9-i , -1,2291; C_6H_{11} -цикло, -0,565; C_3H_7-i , -0,872; C_4H_9-t , -0,50. Точка C_6H_{11} -цикло, сильно отклоняющаяся от прямых (1) и (2), в расчет не принималась. Линейная корреляция $\lg k$ с дис-

* На это обстоятельство обратил наше внимание профессор В.А.Палым.

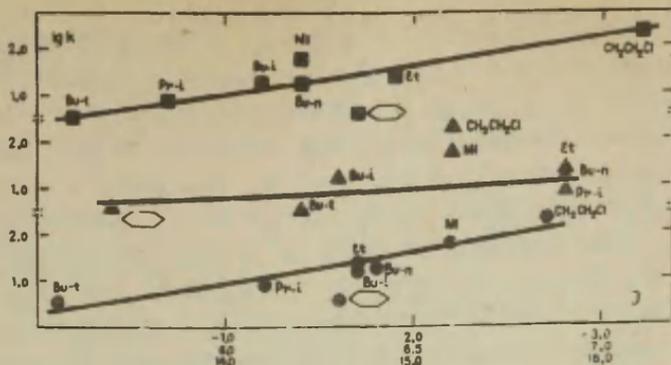


Рис.2. Корреляция КССВ этиленовых протонов алкокси-этиленов с реакционной способностью ($lg k$ кислого гидролиза); ● - f_{AB} , ▲ - f_{AC} , ■ - f_{BC} . Значения f взяты из работы^{II}.

КССВ отсутствует ($Z = 0,60$). Поскольку $lg k$ хорошо коррелирует с константами σ^* ¹⁴⁻¹⁶, линейная зависимость f_{AB} и f_{BC} от σ^* вытекает как простое следствие из (1) и (2).

Как это ни странно, но из независимых данных¹⁷ следует, что величины КССВ в монозамещенных этиленах никак не реагируют на резонанс, а зависят только от полярных эффектов: алкоксиэтилены хорошо подчиняются общей корреляции КССВ с электроотрицательностью заместителя X в ряду $CH_2=CHX$. В то же время они резко отклоняются от линейной зависимости, найденной¹⁸ в том же ряду, между химическими сдвигами β -протонов и дипольным моментом X. Следовательно, только абсолютные значения химических сдвигов β -протонов могут служить приемлемым показателем интенсивности ρ - π -резонанса*. у винилалкиловых эфиров (I-Y) величины δ меняются очень мало (0,1 м.д. для транс-протона и 0,2 м.д. - для цис), оставаясь аномально

* Мы не касаемся здесь параметров дальней спин-спиновой связи между винильными протонами и α -протонами радикала^{12,20}, которые в принципе должны быть весьма чувствительными к эффектам делокализации.

Таблица 2

Химические сдвиги протонов замещенных алкоксиэтиленов
 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{X}$

№	X	Химсдвиги, м.д.				
		δA	δB	δC	δOCH_2	$\delta \text{CH}_2\text{X}$
XIII	CH_3	3,83	4,00	6,36	3,55	1,66
XIV	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}$	3,88	4,07	6,38	3,66	1,60
XV	F	3,95	4,10	6,42	3,82	4,25
XVI	Cl	3,96	4,09	6,37	3,85	3,60
XVII	Br	3,97	4,10	6,36	3,92 ^{ЖЖЖ}	3,43 ^{ЖЖЖ}
XVIII	I	3,97	4,10	6,35	3,90 ^{ЖЖЖ}	3,23 ^{ЖЖЖ}
XIX	OH	3,93	4,11	6,43	3,74	3,74
XX	OC_2H_5	3,87	4,04	6,37	3,65	3,58
XXI	$\text{OCH}=\text{CH}_2$	3,93	4,08	6,39	3,82	3,82
XXII	$\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	3,90	4,06	6,38	3,71	3,71
XXIII	OCOCH_3	3,94	4,11	6,42	3,85 [*]	3,90 [*]
XXIV	OC_6H_5	3,95	4,12	6,43	4,00 [*]	3,90 [*]
XXV	SC_4H_9	3,92	4,08	6,36	3,77	2,75
XXVI	$\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,90	4,12	6,33	3,73	2,61
XXVII	SC_6H_5	3,87	4,00	6,32	3,77	3,10 [*]
XXVIII	$\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}=\text{CH}_2$	3,91	4,09	6,34	3,77	2,74
XXIX	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	3,94	4,11	6,42	3,75	3,75
XXX	SCN	4,07	4,21	6,41	4,00	3,18
XXXI	$\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	3,96	4,08	6,38	3,80	3,80
XXXII	$\text{N} \langle \text{---} \rangle$	3,85	4,00	6,33	3,68	2,51
XXXIII	$\text{OP}(\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$? ^{ЖЖ}	?	6,40	?	?
XXXIV	$\text{S-P}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$?	4,15	6,37	3,87	?
XXXV	$\text{O-P}(\text{Se})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$?	?	6,46	?	?

x Неточно $\pm 0,05$

xx Здесь и далее означает, что соответствующий сигнал скрыт или перекрывается с другими сигналами.

xxx Протоны неэквивалентны, вращение по C-C-связи отсутствует.

низкими. Это означает, что избыточное экранирование β -положения как результат резонанса в основном сохраняется. Только незначительный дрейф в слабое поле значений δ в (протон в цис-положении к заместителю), возможно, указывает на тенденцию к подавлению резонанса с повышением разветвленности R . Однако химический сдвиг транс-протонов (δ_A) не испытывает при этом систематических изменений. Поскольку винил-трет.-бутиловый эфир (У) состоит, по данным ИК-спектроскопии⁷, практически из одной неплюсской конформации, приходится признать, что нарушение ρ - π -копланарности действительно мало изменяет степень сопряжения. Иначе обе конформации алкоксиэтиленов должны быть плоскими.

Из таблицы I следует, что среди алкоксиэтиленов I-ХП, наименьшим сопряжением обладает простой дивиниловый эфир (IX). Сигналы его β -протонов в наибольшей степени уходят из сильного поля, приближаясь к нормальным значениям. На этом примере видно, что атом кислорода не является проводником сопряжения (в том смысле, что он не связывает воедино две π -электронные системы), хотя сам и может участвовать в нем в качестве донорного партнера. Помимо смещения электронов в сторону гетероатома за счет сильного отрицательного индукционного эффекта, двойные связи конкурируют за ρ -электроны, взаимно ослабляя ρ - π -резонанс. Две винилоксигруппы, разделенные атомом углерода (дивиниловые эфиры I, I-диолов, X-ХП, соответственно не обнаруживают никаких признаков взаимного усиления сопряжения. Напротив, как следует из положения сигналов β -протонов, ρ - π -делокализация в этих соединениях заметно подавлена по сравнению с другими алкоксиэтиленами - результат значительного отрицательного индукционного эффекта группировки $-\overset{\cdot}{C}-OCH=CH_2$ ($\sigma^* \approx +0,5-0,6$). Дальнейшее увеличение расстояния между винилоксигруппами (дивиниловый эфир этиленгликоля, XXI, таблица 2) снимает последние признаки подавления резонанса.

Уменьшение степени неэквивалентности β -протонов, $\Delta\delta$, - неадекватный критерий падения интенсивности ρ - π -перекрывания. Протоны CH_2 = фрагмента $>CH-CH=CH_2$ (соединение УШ), где такой эффект вообще отсутствует, оказываются более

эквивалентными ($\Delta\delta=0,10$ м.д.), чем соответствующие протоны алкоксиэтиленов ($\Delta\delta=0,15-0,35$ м.д.). Кроме того, как видно из рис.3, построенного по данным таблиц I и 2, величина $\Delta\delta$

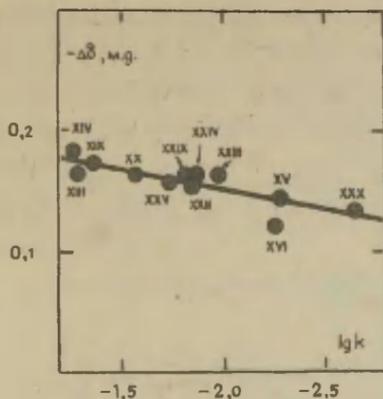


Рис.3. Зависимость между величиной $-\Delta\delta = \delta_A - \delta_B$ и $\lg k$

очень мало зависит от строения радикала и по существу никак не связана с реакционной способностью ($\rho=0,59$).

Для серии алкоксиэтиленов $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ измерены химсдвиги протонов фрагмента $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (таблица 2) в надежде прояснить картину передачи влияния заместителя. Но вряд ли следовало ожидать, что химсдвиги метиленовых протонов будут прямо связаны с индукционным эффектом²¹. Действительно, корреляция величины

$\delta_{\text{CH}_2\text{O}}$ и $\delta_{\text{CH}_2\text{X}}$ с константами σ_{X}^* носит не более, чем качественный характер (рис.4).

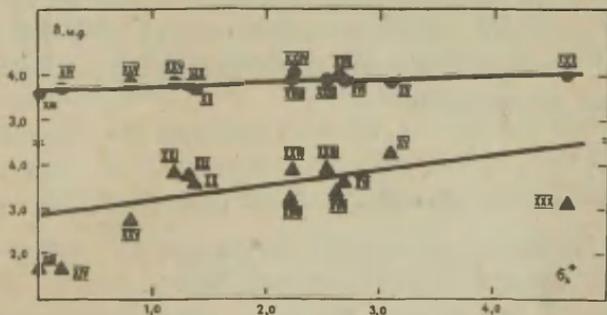


Рис.4. Зависимость химсдвигов протонов фрагмента $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ от индукционных констант заместителя σ_{X}^* ;

▲ - $-\delta_{\text{CH}_2\text{X}}$, ● - δ_{OCH_2}

Предыдущие попытки²¹⁻²⁸ связать химсдвиг с электроотрицательностью заместителя были успешными лишь отчасти. Другие значительные вклады в химсдвиг нередко полностью затемняют влияние полярности. В ряде случаев они приписывались частичному двоясвязанному характеру С-Х связи^{22,26}, диамагнитной анизотропии С-С и С-Х связей²⁶ и эффектам отталкивания²⁸. В нашем случае существует превосходная линейная корреляция между разностью химсдвигов $\Delta\delta' = \delta_{\text{CH}_2\text{O}} - \delta_{\text{CH}_2\text{X}}$ и групповой электроотрицательностью заместителя X по Дейли и Шуле-ри²³ (рис.5)

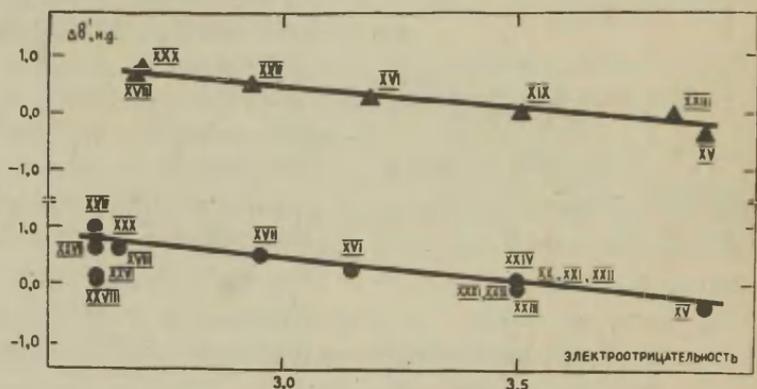


Рис.5. Зависимость $\Delta\delta' = \delta_{\text{CH}_2\text{O}} - \delta_{\text{CH}_2\text{X}}$ фрагмента $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ от электроотрицательности заместителя X;
 ▲ - групповая электроотрицательность по Дейли и Шуле-ри²³, ● - электроотрицательность первого атома заместителя по Хаггину²⁹.

$$\Delta\delta' = 3,30 - 0,95\chi, \quad z = 0,992, \quad S_\sigma = 0,053, \quad S_\rho = 0,049 \quad (3),$$

где χ - групповая электроотрицательность²³ заместителя X. Если взять электроотрицательность первого атома заместителя по Хаггину²⁹, то высокое качество корреляции сохраняется только для одноатомных заместителей (галогены, эфиры ХУ-ХУШ):

$$\Delta\delta' = 3,09 - 0,90\chi', \quad z = 0,996, \quad S_\sigma = 0,068, \quad S_\rho = 0,083 \quad (4),$$

где α' - электроотрицательность по²⁹.

В более общем случае от корреляционной прямой (4) заметно отклоняются точки, соответствующие кислород- и серусодержащим заместителям и в особенности сильно - эфир XXXII (азот); $\alpha = -0,79$ без учета XXXII (рис.5). Направление отклонения указывает на избыточное экранирование протонов CH_2^{N} . Возможно, это проявление особого вида гиперконъюгации

$\left| \text{-CH} = \overset{\text{N}}{\underset{\text{H}^-}{\text{C}}} \right|$, на возможность существования которой мы указывали ранее³⁰.

ЛИТЕРАТУРА

1. N.L.Owen, N.Sheppard, Proc.Chem.Soc., 1963, 264.
2. N.L.Owen, N.Sheppard, Trans.Farad.Soc., 60, 634 (1964).
3. N.L.Owen, N.Sheppard, Spectrochim.Acta, 22, 1101 (1966).
4. P.Cahil, L.P.Gold, N.L.Owen, J.Chem.Phys., 48, 1620 (1968).
5. H.Wieser, W.G.Laidlaw, P.J.Krueger, H.Fuhrer, Spectrochim.Acta, 24A, 1055 (1968).
6. Т.И.Темникова, Курс теоретических основ органической химии, "Химия", Л., 1968, 100.
7. Б.А.Трофимов, Н.И.Шергина, А.С.Атавин, Э.И.Косицына, А.В.Гусаров, Г.М.Гаврилова, Изв.АН СССР, сер.хим., в печати.
8. Б.А.Трофимов, Н.И.Шергина, Э.И.Косицына, А.С.Атавин, А.В.Гусаров, Г.М.Гаврилова, И.С.Емельянов, Этот сборник, 1969 г., в печати.
9. C.N.Banwell, N.Sheppard, Mol.Phys., 3, 351 (1960).
10. E.O.Bishop, R.E.Richards, Mol.Phys., 3, 114 (1960).
11. J.Feeney, A.Ledwith, L.H.Sutcliffe, J.Chem.Soc., 1962, 2021.
12. R.T.Hobgood, G.S.Reddy, J.H.Goldstein, J.Phys.Chem., 67, 110' (1963).
13. H.S.Gutowsky, M.Karplus, D.M.Grant, J.Chem.Phys., 31, 1278 (1959).

14. A. Ledwith and H. J. Woods, J. Chem. Soc. (B), 1968, 753.
15. М.Ф.Шостаковский, Б.А.Трофимов, А.С.Атавин, Б.В.Прокопьев, В.И.Лавров, И.С.Емельянов, Н.М.Дериглазов, ДАН СССР, 175, 846 (1967).
16. Б.А.Трофимов, И.С.Емельянов, А.С.Атавин, Б.В.Прокопьев, А.В.Гусаров, Этот сборник. VI, вып.2(20), 334 (1969).
17. Б.А.Трофимов, М.Ф.Шостаковский, И.С.Емельянов, А.В.Гусаров, А.С.Атавин, Б.В.Прокопьев, там же, 354 (1969).
18. C.N. Vanwell, N. Sheppard, J. J. Turner, Spectrochim. Acta, 16, 794 (1960).
19. G. S. Beddy, C. E. Boozer, J. H. Goldstein, J. Chem. Phys., 34, 700 (1961).
20. F. Feeney, L. H. Sutcliffe, Spectrochim. Acta, 24A, 1135 (1968).
21. H. Spiesscke, W. G. Schneider, J. Chem. Phys., 35, 722 (1961).
22. L. H. Meyer, H. S. Gutowsky, J. Phys. Chem., 57, 481 (1953).
23. B. P. Daily, J. N. Shoolery, J. Am. Chem. Soc., 77, 3977 (1955).
24. A. L. Allred, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 79, 5361 (1957).
25. A. A. Bother-By, C. Naar-Colin, J. Am. Chem. Soc., 80, 1728 (1958).
26. A. A. Bother-By, C. Naar-Colin, Ann. N. Y. Acad. Sci., 70, 833 (1958).
27. P. C. Louterbur, Ann. N. Y. Acad. Sci., 70, 841 (1958).
28. G. V. G. Tiers, J. Am. Chem. Soc., 78, 2914 (1956).
29. M. L. Huggins, J. Am. Chem. Soc., 75, 4123 (1953).
30. М.Ф.Шостаковский, Б.А.Трофимов, А.С.Атавин, В.И.Лавров, Усп. хим., 37, 2070 (1968).

Electrophilic Addition to Alkoxy Ethylenes.
 VI. PMR Spectra, $\rho - \pi$ Conjugation and
 Reactivity

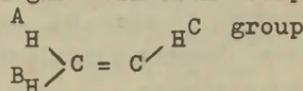
B.A.Trofimov, G.A.Kalabin, A.S.Atavin, A.V.Gusarov,
 I.S.Yemelyanov, G.M.Gavrilova

Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian
 Branch of the U.S.S.R. Academy of Sciences

Received November 10, 1969

S u m m a r y

The PMR spectra of a set of alkoxy ethylenes have been analysed to find out possible relationships between reactivity, $\rho - \pi$ -overlapping appearance and spectra features. The vinyloxy group PMR spectra patterns (ABC-type) are drawn on Fig.1. Using $\log k$ values (k - the constant of the acid-catalysed hydrolysis) there were owned up linear dependences between the double bond reactivity and gem- and trans-coupling constants (J_{AB} and J_{BC}) of the



protons (Fig.2). Equations (1) and (2) are true for alkyl vinyl ethers ruling out the cyclohexil one which does not lie on the correlation lines and so it was not cared for.

The vinyloxy group $\rho - \pi$ resonance is known to appear as a large displacement of the



proton chemical shifts (δ_A and δ_B) to the higher field (up to 1.0 ppm) as compared with other substituted ethylenes. Owing to that the δ_A and δ_B values should be a proper measure of the $\rho - \pi$ -overlapping in the vinyloxy group: the nearer to the normal

olefine region they are the lesser is the resonance degree. As to the J value and non-equivalency of the gem-protons expressed through the chemical shift difference ($\Delta\delta = \delta_A - \delta_B$) there it comes clear that these quantities cannot be used for the resonance degree estimation. The former are not susceptible to the $\rho - \pi$ -interaction at all since the alkoxy ethylenes obey well the common correlation for all polar ethylenes tidging up the J quantities with electronegativity of substituents. The $\Delta\delta$ quantity also does not show an expected lowering as the δ -character of the double bond decreases (compare the $\Delta\delta$ differences of the vinyl ethers and the $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}$ part of the compound VIII, Table 1). Besides that the $\Delta\delta$ difference is not visibly depending on the structure effects (Fig.3).

Basing on the original δ_A and δ_B values (Table 1) one can come to conclusion that among the alkyl vinyl ethers (1-V) the resonance degree is nearly the same but may be with the slight trend to breach on the radical branching (the ^BH proton considered).

Through the studied series of vinyl ethers (Tables 1,2) vinyloxy ethylene (IX) displays the least resonance effect according to the δ_A and δ_B values. It means the conjugation transmitting through the oxygen atom to be absent in this system.

The chemical shifts δ_{OCH_2} and $\delta_{\text{CH}_2\text{X}}$ of the $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ set show only rough linear correlation (Fig.4) with σ^* values. However there was observed a good linear relationship (Fig.5) between the $\delta_{\text{OCH}_2} - \delta_{\text{CH}_2\text{X}}$ differences and the group electronegativities of X.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К АЛКОКСИЭТИЛЕНАМ.
УП. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ρ - π -СОПРЯЖЕНИЕ.
СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛСЭ-СООТНОШЕНИЙ ДЛЯ РЕАКЦИИ
ГИДРОЛИЗА ВИНЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ.

Б.А.Трофимов, И.С.Емельянов, М.Э.Ясельман, А.С.Атавин,
Б.В.Прокопьев, А.В.Гусаров, Г.Н.Ванюхин, М.М.Овчинникова*

Иркутский институт органической химии Сибирского
отделения АН СССР, Иркутск.

Новокуйбышевский филиал "Гипрокаучука", Новокуйбышевск.

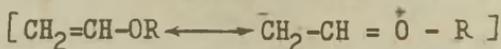
Поступило 14 июля 1969 г.

Выполнен корреляционный анализ ЛСЭ-соотношений для реакции кислого гидролиза винилалкиловых эфиров, $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, где R - только алкильные заместители нормального и разветвленного строения. Обнаружена линейная корреляция между $\lg k_2$ (k_2 - константа скорости гидролиза второго порядка при 25°C в 75% водном диметилформамиде), индукционными константами σ^* и дипольными моментами субстратов. Следовательно, основной вклад в реакционную способность алкоксиэтиленов ρ - π -сопряжение вносит в переходном состоянии, когда частично освобождается ρ -орбиталь α -углеродного атома. Согласно статистическому анализу значимости соответствующих коэффициентов регрессии, пространственные влияния в этой реакции незначительны. Однако линейная связь между $\lg k_2$ и Δn_α (число α -водородных атомов) более определена, чем связь между $\lg k_2$ и σ^* . Отрицательный знак коэффи-

* Участие в программировании и вычислениях.

циента h при наличии бесспорных доказательств карбониевого характера реакции не согласуется с существованием возможной здесь гиперконъюгации, т.е. индукционное влияние алкильных радикалов определяется исключительно $\overset{\ominus}{C}_{sp^3} - \overset{\oplus}{H}$ -диполем.

Высокую активность $\alpha - \beta$ -непредельных эфиров в электрофильных процессах нередко принято всецело связывать с повышенной электронной плотностью на β -углеродном атоме винильной группы за счет $\rho - \pi$ -сопряжения в исходном состоянии:



Недавно¹, основываясь на параллельности между возрастанием реакционной способности виниловых эфиров в ароматических растворителях и усилением спектральных признаков нарушения сопряжения в этих же средах, мы высказали сомнение в правильности существующего воззрения. Если можно было бы как-то нарушить сопряжение в винилоксигруппе, то такая несопряженная форма алкоксиэтилена должна обладать большей реакционной способностью в реакциях электрофильного присоединения, т.к. свободная энергия активации для нее будет ниже на величину энергии сопряжения.

Возможный путь оценки влияния $\rho - \pi$ -сопряжения в исходном состоянии на реакционную способность винилоксигруппы - это проверка выполнения уравнения Тафта в таком ряду алкоксиэтиленов, где в силу тех или иных причин степень этого эффекта не одинакова. Такому условию, по-видимому, могли бы соответствовать винилалкиловые эфиры $\text{CH}_2=\text{CHOR}$. Данные физико-химических исследований (см. ссылки в предыдущих сообщениях этой серии) свидетельствуют о том, что алкоксиэтилены существуют в плоской и неплоской конформациях и что с повышением разветвленности R доля неплоской и, по логике, менее сопряженной конформации возрастает. Рассмотрение пространственных моделей подтверждает усиливающееся нарушение копланарности системы². Следовательно, если $\rho - \pi$ -сопряжение в исходном состоянии действительно оказывает какое-то влияние на скорости реакций винилоксигруппы в растворах и не нахо-

дится в прямой зависимости от индукционного эффекта, то в избранной серии это может проявиться в нарушении линейности между $lg k_2$ и σ^* .

В надежде обнаружить это нарушение мы проанализировали в настоящем сообщении зависимости скорости кислого гидролиза эфиров указанного ряда и их дипольных моментов (μ) от индукционных констант соответствующих заместителей. Линейная корреляция между этими величинами приводит к выводу, что вариации реакционной способности в данной серии определяются исключительно индукционным влиянием, а эффект сопряжения не испытывает никаких неожиданных флуктуаций и, по-видимому, изменяется пропорционально эффекту индукционному^к, или же, что менее вероятно, вариации интенсивности $\rho - \pi$ -резонанса в исходном состоянии никак не отражаются на реакционной способности алкоксиэтиленов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетика кислотно-каталитического гидролиза виниловых эфиров изучалась, как описано ранее³ (полярнографически измерялось возрастание концентрации ацетальдегида в гидролизате). Растворитель - 75%-ный (по объему) водный диметилформамид (ДМФА). Катализатор - HCl, концентрации - см. табл. I и рис. I. Начальная концентрация эфиров $7,5 \cdot 10^{-3}$ М. Температура $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

Эфиры (I-X) синтезированы по способу Фаворского-Шостаковского из соответствующих спиртов и ацетиленов. Вторичные и третичные спирты винилировались в присутствии алкоголята калия. Чистота эфиров (I-X) - более 99,5% (ГХХ).

О точности измерений дает представление таблица I, где приведены константы скорости первого (k_1) порядка при 25°C и их среднеквадратичные ошибки (S_{k_1}), полученные соответствующей обработкой первичных экспериментальных данных с учетом закона распределения ошибок.

^к что естественно следует из пропорциональности констант σ^+ и σ^* .

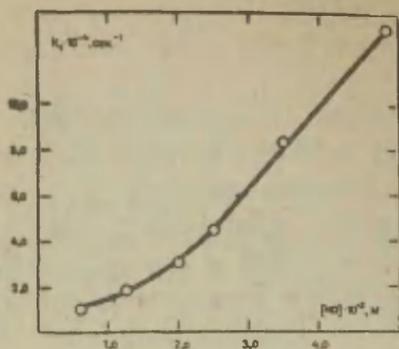


Рис. I. Нарушение линейной зависимости k_1 от $[HCl]$ при расширении интервала кислотности^ж; винилметилловый эфир (I), 25°C.

не оставляющей сомнения в реальности этого факта. Следовательно, катализ здесь осуществляется, как и предполагалось⁴, не единственным типом протонных сольватов.

Дипольные моменты определялись в бензоле по методу разбавленных растворов Дебая при 25±0,1°C. Использовался прецизионный диэлектриметр "ДП-1". Диэлектрическая проницаемость растворов измерялась по методу биений на частоте 200 кгц. Плотность растворов определялась методом гидростатического взвешивания с помощью торсионных весов непосредственно в диэлектриметре. Погрешность прибора при измерении диэлектрической проницаемости не превышает ±3·10⁻⁴. Между величиной диэлектрической проницаемости и k_2 рассчитывалась, как и в случае остальных эфиров, для интервала $[HCl] =$ до 25000·10⁻³ М, где линейность функции $k_1 = f[HCl]$ еще хорошо выполняется.

^ж Эта тенденция осталась незамеченной нами и обнаружена проф. В.А. Пальмом при редактировании первого варианта настоящей статьи.

По данным таблицы I можно убедиться, что в изученном интервале кислотностей зависимость между k_1 и $[HCl]$ хорошо аппроксимируется прямой, проходящей вблизи нуля. Константа скорости второго порядка (k_2) определялась как наклон этой прямой методом наименьших квадратов (таблица 2).

Однако даже в этом сравнительно узком интервале кислотности зависимость $k_1 = f[HCl]$ проявляет тенденцию к положительной кривизне^{жж} (эфирь I, II). Расширение интервала концентраций HCl до 5,0·10⁻² М. приводит к картине (рис. I), не оставляющей сом-

Таблица I

Константы скорости гидролиза (первого порядка) некоторых виниловых эфиров ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$)

№	R	$(k_I \pm S_{k_I}) \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$			
		$[\text{HCl}] \cdot 10^3 \text{ M}$ 3,125	$[\text{HCl}] \cdot 10^3 \text{ M}$ 6,250	$[\text{HCl}] \cdot 10^3 \text{ M}$ 12,500	$[\text{HCl}] \cdot 10^3 \text{ M}$ 25,000
I	CH_3		$1,14 \pm 0,01$	$1,81 \pm 0,02$	$4,44 \pm 0,04$
II	C_2H_5	$1,40 \pm 0,01$	$2,80 \pm 0,01$	$5,90 \pm 0,04$	
III	н.- C_3H_7	$1,52 \pm 0,01$	$3,20 \pm 0,01$	$6,70 \pm 0,03$	
IV	изо- C_3H_7	$4,20 \pm 0,03$	$8,30 \pm 0,02$		
V	н.- C_4H_9		$3,30 \pm 0,02$	$4,00 \pm 0,03$	
VI	изо- C_4H_9		$3,90 \pm 0,02$		
VII	трет- C_4H_9	$9,70 \pm 0,04$	$20,00 \pm 0,2$		
VIII	н.- C_5H_{11}			$6,20 \pm 0,04$	

электрической проницаемости и плотностью раствора соблюдается линейная зависимость. Дипольные моменты рассчитывались по формуле:

$$M = 0,221 \sqrt{P_{\infty} - MR_2},$$

где P_{∞} — полная молекулярная поляризация при бесконечном разбавлении, найденная по уравнению Гедестранда; MR_2 — молекулярная рефракция, принималась равной электронной поляризации, которая вычислялась по сумме рефракций связи. Погрешность определений составляет $\pm 0,01 \%$. Атомная поляризация не учитывалась.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения констант скорости второго порядка (k_2) и дипольные моменты некоторых эфиров сведены в таблицу 2.

Рисунок 2 иллюстрирует линейную зависимость между величинами $\lg k_2$, M и σ^* . На графиках $\lg k_2$ от σ^* (прямая а) и M от σ^* (прямая б) заметно выпадает лишь точка для винил-*n*-амилового эфира (УШ). Учитывая, что между $\lg k_2$ и M имеется превосходная линейная корреляция ($r = 0,996$, $S_o = 0,04$, $S_p = 0,07$), есть основание поставить под сомнение правильность табличного значения σ^* для *n*-амилового радикала. Кстати, даже при простом качественном сравнении констант σ^* в ряду алкильных заместителей эта величина кажется явно завышенной.

Обычными для химической литературы⁸ приемами получены уравнения регрессии:

$$\lg k_2 = -1,78 - 4,45 \sigma^*, \quad r = 0,997; \quad S_o = 0,05; \quad S_p = 0,16 \dots (a)$$

$$M = 0,90 - 3,07 \sigma^*, \quad r = 0,991; \quad S_o = 0,06; \quad S_p = 0,27 \dots (б)$$

Таблица 2

Константы скорости гидролиза (второго порядка) при 25°C и дипольные моменты виниловых эфиров ($CH_2=CHOR$)

№	R	$k_2 \cdot 10^2, M^{\cdot} \text{сек}^{-1}$	$M (D)$	σ^*
I	CH_3	$1,74 \pm 0,03$	$0,96^B)$	0,000
II	C_2H_5	$4,82 \pm 0,01$	1,19	-0,100
III	$n-C_3H_7$	$5,54 \pm 0,01$		-0,115
IV	изо- C_3H_7	$13,12 \pm 0,04$	1,53	-0,190
V	$n-C_4H_9$	$5,89 \pm 0,02$	1,25	-0,130
VI	изо- C_4H_9	$5,90 \pm 0,02$	1,20	-0,125
VII	трет- C_4H_9	$32,96 \pm 0,05$	1,84	-0,300
VIII	$n-C_5H_{11}$	$4,94 \pm 0,04$	1,22	-0,162
IX	трет- C_5H_{11}	$39,40 \pm 0,05$		-0,315
X	цикло- C_6H_{11}	$27,20 - 0,03$		-0,260
XI ^{a)}	$(CH_2)_2Si(CH_3)_3$	$7,84 \pm 0,02$		-0,153 ^{б)}
XII ^{a)}	$(CH_2)_3Si(CH_3)_3$	$4,94 \pm 0,01$		-0,131 ^{б)}

Примечание к табл.2:

а) из работы⁵; б) рассчитаны исходя из значения σ^* для $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3 = -0,26$; в) из работы⁷.

При расчете параметров уравнений (а) и (б) эфир УШ не учитывался, с участием этой точки корреляция несколько ухудшается: $r = 0,96$, $S_0 = 0,12$, $S_p = 0,50$ - по уравнению (а); $r = 0,97$, $S_0 = 0,08$, $S_p = 0,25$ - по уравнению (б). Константа σ^* для $\text{n-C}_5\text{H}_{11}$, рассчитанная по уравнению (а), равна $-0,12 \pm 0,007$, т.е. примерно в 1,5 раза меньше табличного значения. В то же время статистическая проверка гипотезы $r_1 = r_2$, где r_1 и r_2 коэффициенты корреляции, один из которых получен с

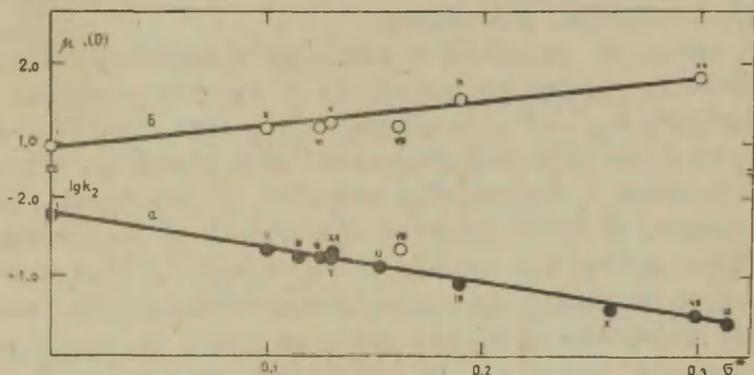


Рис.2. Зависимость $\lg k_2$ от σ^* (а) и m от σ^* (б)

учетом УШ, а другой без учета, с помощью F -преобразования Фишера показала, что эта гипотеза может быть принята с доверительной вероятностью 0,95.

Линейность функций $\lg k_2 = f(\sigma^*)$ и $m = f(\sigma^*)$ не оставляет места для независимого переменного эффекта сопряжения и указывает на то, что определяющим механизмом передачи влияния заместителя в данной реакционной серии является

* Величина, рассчитанная исходя из $G_{\text{H}}^* = 0,49$, $G_{\text{CH}_3}^* = 0$ и $Z_{\text{CH}_3}^* = 0,204$, равна 0,126 (прим. ред.).

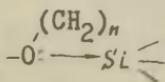
индукционный механизм*

Итак, имеющиеся различия в степени $p-\pi$ -сопряжения между субстратами (или точнее, в степени изменения тех спектральных характеристик, которые сейчас связывают² с $p-\pi$ -копланарностью) кинетически никак не проявляются. Однако вывод о независимости реакционной способности виниловых эфиров в реакции гидролиза от эффекта сопряжения будет справедливым лишь при условии безупречности критериев степени $p-\pi$ -взаимодействия в винилоксигруппе. В противном случае следует считать эффект сопряжения постоянным во всем исследованном ряду или, по крайней мере, пропорциональным индукционному эффекту, а выводы работы², в которой изменения спектральных характеристик $\text{CH}_2=\text{CHO}$ -фрагмента связываются с изменением степени сопряжения, ошибочными.

Так или иначе, реакционная способность виниловых эфиров не зависит от условий копланарности в исходном состоянии, а это означает, что $p-\pi$ -сопряжение либо в свою очередь также мало зависит от $p-\pi$ -копланарности, либо вообще не существенно по сравнению с индукционным эффектом. Но виниловые эфиры, тем не менее, на много порядков превосходят по реакционной способности алкены, не имеющие в α -положении к двойной связи атома кислорода. Следовательно, $p-\pi$ -взаимодействие все-таки принадлежит решающая роль, но только не в исходном, а в переходном состоянии. Это совершенно однозначно подтверждает прямая корреляция между $\lg k_2$ скорости гидролиза винилариловых эфиров и энергией делокализации соответствующих промежуточных карбониевых ионов, вычисленной⁹ по эмпирическому методу MO.

Имеются доказательства¹⁰ стабилизации более полярного неплоского конформера алкоксиэтиленов в средах с высокой диэлектрической проницаемостью (разность энтальпий между

* Эфиры с атомом кремния в β - и γ -положениях к винилоксигруппе (XI, XII) ведут себя нормально, не проявляя признаков возможного здесь внутримолекулярного $p_\pi-d_\pi$ взаимодействия:



плоской и неплоской формами резко снижается). В то же время дипольные моменты эфиров П, IV-VIII определялись в бензоле, где разность энергий конформеров должна быть ощутимой (порядка 1 ккал/моль), и здесь линейная зависимость M от σ^* приводит к выводу о том, что различия в полярностях плоской и неплоской форм невелики, по-видимому, одного порядка с ошибкой M по уравнению "б" ($\pm 0,03 D$).

С помощью методов математической статистики и ЭВМ проанализированы другие возможные формы зависимости ($lg k_2$) от строения. Расширенному корреляционному анализу подвергнуты данные для эфиров I-VIII. Рассмотрены следующие уравнения регрессии:

$$lg k_2 = lg k_0 + \rho^* \sigma^* \dots \quad (1)$$

$$lg k_2 = lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \sigma^0 E_s \dots \quad (2)$$

$$lg k_2 = lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \sigma^0 E_s^0 + h(n_H - 3) \dots \quad (3)$$

$$lg k_2 = lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \sigma^0 E_s^0 + h(n_H - 3 + 0.4 n_c) \dots \quad (4)$$

$$lg k_2 = lg k_0 + \rho^* \sigma^* + h(n_H - 3 + 0.4 n_c) \dots \quad (5)$$

Результаты статистической обработки частично приведены в таблице 3.

Условие значимости коэффициентов по Стьюденту:

$$a_i > S_{a_i} t(\rho, \nu),$$

ρ - уровень значимости,

ν - число степеней свободы для определения $S_{a_i}^2$

По этому условию значимы ρ^* из (1) и все h , причем последние определены лучше. Т.к. параметры корреляции взаимозависимы, а число степеней свободы мало, оценка точности коэффициентов регрессии, строго говоря, носит формальный характер.

Таблица 3

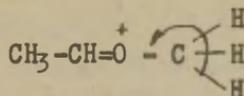
Коэффициенты корреляции; стандартная ошибка коэффициентов регрессии (S_{a_i}); студентизированный размах для коэффициентов регрессии ($t S_{a_i}$) при $p=0,05$; стандартная ошибка уравнения регрессии (S_o)

Уравнения Кoeff- фициенты	1	2	3	4	5
ρ_{gk_0}	-1,78	-1,72	-1,72	-1,72	-1,78
$S_{\rho_{gk_0}}$	$\pm 0,087$	$\pm 0,110$	$\pm 0,42$	$\pm 0,43$	$\pm 0,109$
$t S_{\rho_{gk_0}}$	$\pm 0,222$	$\pm 0,306$	$\pm 0,13$	$\pm 0,14$	$\pm 0,30$
ρ^*	-4,45	-2,55	$\pm 0,52$	$\pm 0,52$	$\pm 0,29$
S_{ρ^*}	$\pm 0,512$	$\pm 1,35$	$\pm 0,850$	$\pm 0,875$	$\pm 0,765$
$t S_{\rho^*}$	$\pm 1,32$	$\pm 3,75$	$\pm 2,66$	$\pm 2,78$	$\pm 2,13$
σ	-	-0,23	-0,08	-0,07	-
S_{σ}	-	$\pm 0,246$	$\pm 0,094$	$\pm 0,094$	-
$t S_{\sigma}$	-	$\pm 0,684$	$\pm 0,29$	$\pm 0,30$	-
h	-	-	-0,37	-0,64	-0,68
S_h	-	-	$\pm 0,095$	$\pm 0,144$	$\pm 0,122$
$t S_h$	-	-	$\pm 0,28$	$\pm 0,44$	$\pm 0,34$
S_o	$\pm 0,118$	$\pm 0,125$	$\pm 0,047$	$\pm 0,048$	$\pm 0,045$

Примечание: экспериментальное значение = 1,76

Все величины (ρ_{gk_2}/k_0 , σ^* , E_s , E_s^c , E_s^o , n_{n-3} , $n_{n-3+0,4n_e}$) находятся в сильной корреляционной связи. Следовательно, если одну из них формально принять за фундаментальную характеристику системы, то остальные могут быть выражены через нее. Зависимость между постоянными алкильных заместителей, найденная Коппелем^{II,12}, на наш взгляд, дает основание задуматься над вопросом, действительно ли эти константы или, по крайней мере, все ли из них характеризуют различные типы взаимодействия. Зависимость ρ_{gk_2} от Δn_n исчерпывает всю "прочность" линейной связи множественной корреляции. Это означает, что реакционная способность алкоксиэтиленов с насыщенными алифа-

тическими заместителями всецело определяется числом водородных атомов вблизи реакционного центра. Но это не гиперконъюгационное влияние, поскольку реакция идет через оксокарбониевый интермедиат, а обычная гиперконъюгация донорного типа должна стабилизировать переходное состояние, т.е. облегчать гидролиз:



Обратная зависимость $\rho_g k_2$ от Δn_H определенно свидетельствует об отсутствии такого типа гиперконъюгации. Так как между $\rho_g k_2$ и величиной дипольного момента существует столь же четкая линейная корреляция, как и между $\rho_g k_2$ и числом водородных атомов (Δn_H), можно предположить, что влияние алкильных радикалов, по крайней мере, в исследованной реакционной серии, определяется исключительно диполем С-Н. Причем, учитывая отрицательный знак параметра h , необходимо принять поляризацию $\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{H}}$ согласно 13-16. Заметим, однако, что это - простое следствие из значений σ^* для Н и алкилов, если их интерпретировать в таком духе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б.А.Трофимов, А.С.Атавин, О.Н.Вылегжанин, Г.А.Калабин, Изв.АН СССР, сер.хим., 1969, 1602
2. A.Ledwith, H.G.Woods, J.Chem.Soc.(B), 1966, 753.
3. Б.А.Трофимов, А.С.Атавин, И.С.Емельянов, Б.В.Прокопьев, В.И.Лавров, этот сборник, IV, вып.4 (14), 738 (1967).
4. Б.А.Трофимов, М.Ф.Шостаковский, И.С.Емельянов, А.С.Атавин, Б.В.Прокопьев, Т.В.Кашик, этот сборник, VI, вып.2 (20), 492 (1969).
5. М.Ф.Шостаковский, Н.Н.Власова, И.И.Цыханская, И.С.Емельянов, ЖОХ, 1969, в печати.

6. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд.Ростовского ун-та, 1966.
7. P.Cahill, L.P.Gold, N.L.Owen, J.Chem.Phys., 48, 1620(1968).
8. К.Лейдлер, Кинетика органических реакций, изд. "Мир", М., 1966, 341.
9. T.Fueno, I.Matsumura, T.Okuyama, J.Furukawa, Bull.chem. Soc.Japan, 41, 818 (1968).
10. N.L.Owen, N.Sheppard, Trans.Faraday Soc., 60, 634 (1964).
11. И.А.Коппель, этот сборник, 2, № 2 (4), 26 (1965).
12. В.А.Палы, Основы количественной теории органических реакций, изд. "Химия", Л., 1967, 251.
13. C.A.Caulson, Trans.Faraday Soc., 38, 433 (1942).
14. H.Hartmann, Naturforsch., 2A, 489 (1947); 3, 47 (1948).
15. H.Glazer, H.Beiss, J.Chem.Phys., 23, 937 (1955).
16. R.E.Hiller, J.W.Staley, J.Mol.Spectr., 5, 24 (1960).

Electrophilic Addition to Alkoxy Ethylenes.
VII. Reactivity and $\rho - \pi$ Conjugation.
Analysis of LFE Relations for Vinyl Alkyl
Ether Hydrolysis

B.A.Trofimov, I.S.Yemelyanov, M.E.Yaselman,
A.S.Atavin, B.V.Prokpyev, A.V.Gusarov,
G.N.Vanukhin, M.M.Ovchinnikova

Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Si-
berian Branch of the U.S.S.R. Academy of
Sciences

Novokuibyshevsk Branch of "Giprokauchuk"

Received July 14, 1969

S u m m a r y

According to spectral data in series of alkoxy ethylenes $\text{CH}=\text{CHOR}$, where R are normal and branched alkyls, the degrees of $\rho - \pi$ overlapping could be essentially different because of getting out of coplanarity. So we have a chance to check the views about the importance of this effect in the chemical behaviour of alkoxy ethylenes. It is possible to get it through $\log k_2 - \sigma^*$ correlation in just the series mentioned above. If the overlapping effect is really important and it changes indeed after the coplanarity changing, then the usual linear correlation would be broken up fully or partly.

In this line we have measured the rates of acid-catalysed hydrolysis of vinyl alkyl ethers (I-XIV) in 75% aqueous dimethyl formamid at 25°C along with certain dipole moments (μ). The main results of these measurements are listed in Table 2 (see Russian text) (k_2 represents the second-order rate constant). As the Fig. 2 displays the close linear relationships between $\log k_2$, σ^* , and μ are kept fairly, corresponding equations being (a) and (δ). Therefore there is no place for changeable $\rho - \pi$ conjugation and only the inductive effect answers for the reactivity variation. The nature of that is not fully clear but it may be related to

the lowering of the energy difference between planar and non-planar rotational isomeric forms of vinyl ethers since the solvent effect.

Involving in the correlation analysis other substituent constants does not give evidence for any noticeable steric influence as the statistic estimation of the relevant equation (see Eqs. (1)-(5), and Table 3) shows. However, the most linear correlation was owned up between $\log k_2$ and ΔH_h (usual hyperconjugation constant). But the hyperconjugation effect is taken right away by the negative sign of h-parameter together with the undoubted carbonium ion character of the reaction. Therefore one can suppose that the inductive effect of alkyl group is put together from the neighbouring $C_{sp^3}^+ - H^-$ -dipoles.

АНИОНЫ ДИНИТРОМЕТИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ХУП. КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ АНИОНОВ АРИЛДИНИТРОМЕТАНОВ С ПРОТОНОМ

В.Н.Дронов, И.В.Целинский, И.Н.Шохор

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Ленинград, Л-13, Московский пр., 26

Поступило 11 октября 1969 г.

Спектрофотометрическим методом измерены константы скорости рекомбинации ($k_R^{H_3O^+}$) серии анионов арилдинитрометанов с протоном в водных растворах. Для мета- и пара-замещенных соединений существует линейная корреляция между значениями $\lg k_R^{H_3O^+}$ и pK_a соответствующих СН-кислот, а также величинами констант σ^0 заместителей в фенильном ядре. Аналогичные корреляции наблюдаются и для логарифмов констант скоростей ионизации арилдинитрометанов под действием воды ($k_D^{H_2O}$), вычисленных из величин $\lg k_R^{H_3O^+}$ и pK_a . Величина коэффициента $-\beta$ в уравнении Бренстеда, связывающем значения $\lg k_D^{H_2O}$ с pK_a (0.74), по-видимому, указывает на то, что переходное состояние реакции рекомбинации значительно ближе к ионной паре динитрометильного аниона с протоном, чем к СН-кислоте.

Отклонения орто-замещенных арилдинитрометанов от предложенных корреляций показывают, что повышенная кислотность орто-фторпроизводного обусловлена исключительно повышенной скоростью его ионизации, в то время как для орто-метил- и орто-метоксифенилдинитрометанов на этот эффект накладывается значительное понижение скорости рекомбинации их анионов с протоном.

Для двух соединений - п-метил и п-нитрофенилдинитрометанов - была исследована температурная зависимость констант скоростей рекомбинации, использованная для расчета активационных параметров этой реакции.

В предыдущем сообщении [1] были приведены данные по константам кислотной ионизации серии арилдинитрометанов, $\text{ArCH}(\text{NO}_2)_2$, о различных заместителях в ядре. Было показано, что в отсутствие орто-заместителей константы ионизации определяются полярными эффектами заместителей, причем существует линейная корреляция значений pK_a с σ^0 -константами Тафта. Орто-замещенные арилдинитрометаны обладают повышенной кислотностью вследствие существования пространственного орто-эффекта.

Поскольку константы ионизации представляют собой отношение констант скоростей двух элементарных процессов - ионизации динитрометильных соединений и рекомбинации их анионов с протоном, несомненным интерес представляет рассмотрение каждого из этих процессов в отдельности с целью более детального анализа факторов, влияющих на кислотность арилдинитрометанов, а также природы орто-эффекта.

Скорости протолитических реакций СН-кислот сравнительно невелики и могут быть измерены при помощи спектрофотометрических, потенциометрических или полярографических методов. Тем не менее литературные данные в области динитрометильных соединений ограничиваются измерениями Пирсона и Диллона для динитрометана [2] и Беликова с сотр. [3] для 1,1-динитроэтана. Полученные этими авторами значения констант скоростей рекомбинации анионов с протоном составляют при 25° соответственно 3170 и 193 л/моль.сек.

Мы осуществили измерение констант скорости рекомбинации с протоном серии анионов арилдинитрометанов. Измерения проводились на сконструированном нами скоростном регистрирующем спектрофотометре в водных растворах хлорной кислоты при 20.0° и ионной силе 0.10. Специальные опыты показали, что реакция рекомбинации имеет суммарный второй порядок и первый порядок по каждому из реагентов. В табл. I приведены полученные значения логарифмов констант скорости рекомбинации ($|k_{\text{r}}^{\text{H}_3\text{O}^+}| = \text{л/моль.сек}$) и вычисленные из них и величин pK_a значения логарифмов констант скорости ионизации арилдинитрометанов под действием воды ($|k_{\text{d}}^{\text{H}_2\text{O}}| = \text{сек}^{-1}$).

Для оценки факторов, влияющих на скорости ионизации и рекомбинации, полученные значения логарифмов констант скоростей коррелировались по уравнению Гаммета полярными константами заместителей σ^0 , а также по уравнению Бренстеда константами ионизации соответствующих арилдинитрометанов (графики приведены на рис.1-3). Как видно, для всех соединений, кроме орто-замещенных, выполняется удовлетворительная линейная корреляция. Статистическая обработка данных для 14 мета- и пара-замещенных арилдинитрометанов привела к уравнениям, представленным в табл.2.

Как видно из уравнений (1) и (2) в табл.2, реакция ионизации арилдинитрометанов примерно в 3 раза более чувствительна к влиянию полярных эффектов заместителей, чем реакция рекомбинации их анионов с протоном, причем коэффициент корреляции для нее также выше. В отличие от мнения Беликова о том [4], что для нитросоединений как СН-кислот "не существует какой-либо связи между скоростями рекомбинации и индукционными константами заместителей", мы приходим к заключению, что наблюдается определенная зависимость констант скоростей от полярных эффектов заместителей. Вывод, сделанный Беликовым, основан на рассмотрении единой корреляционной зависимости для мононитро-, гем-динитро- и нитрокарбонильных соединений. Естественно, что в столь широком ряду нитросоединений, где π -электронное и пространственное строение анионов существенно изменяется, трудно заметить сравнительно небольшой вклад полярных эффектов в скорости рекомбинации. В серии же мета- и пара-замещенных арилдинитрометанов все эффекты, за исключением полярного, постоянны, и влияние последних четко проявляется. Отрицательный знак ρ в уравнении (2) соответствует общепринятому механизму рекомбинации, которая протекает как электрофильное присоединение протона. Интересно, что скорость рекомбинации аниона 1,1-динитротана с протоном удовлетворительно предсказывается уравнением (2), если использовать известное соотношение между константами σ^{\pm} и σ^0 (расчетное значение $\lg k_{\text{R}}^{\text{H}^+} 2.37$, опытное 2.30). В то же время анион дипитрометана имеет аномально высокую скорость рекомбинации.

Таблица 1. Показатели кислотности, логарифмы констант скорости ионизации арилдинитрометанов и рекомбинации их анионов с протоном в водном растворе при 20.0° и ионной силе 0.10.

№ пп	Заместители в ядре арилдинитрометана	pK _a	lg k _R ^{H₃O⁺}	lg k _D ^{H₂O}	σ ^o (σ _o)
1	p-CH ₃ -	3.94±0.02	2.20±0.02	-1.74±0.03	-0.15
2	p-CH ₃ O-	3.94±0.05	2.19±0.02	-1.75±0.05	-0.12
3	m-CH ₃ -	3.82±0.02	2.18±0.02	-1.64±0.03	-0.07
4	H-	3.79±0.02	2.13±0.01	-1.66±0.02	0.00
5	p-F-	3.55±0.02	2.03±0.01	-1.52±0.02	0.17
6	m-CH ₃ O-	3.53±0.05	2.06±0.02	-1.47±0.05	0.13
7	p-Br-	3.33±0.01	2.03±0.01	-1.30±0.01	0.26
8	p-Cl-	3.32±0.01	2.03±0.01	-1.29±0.01	0.27
9	m-Cl-	3.19±0.01	2.01±0.01	-1.18±0.01	0.37
10	m-Br-	3.09±0.02	2.02±0.01	-1.07±0.02	0.38
11	o-CH ₃ O-	2.76±0.05	1.76±0.03	-1.00±0.06	-0.39
12	m-CN-	2.76±0.01	1.88±0.02	-0.88±0.02	0.62
13	m-NO ₂ -	2.72±0.01	1.88±0.02	-0.84±0.02	0.70
14	p-CN-	2.63±0.01	1.82±0.02	-0.81±0.02	0.69
15	o-F-	2.57±0.02	2.18±0.02	-0.39±0.03	0.25
16	p-NO ₂ -	2.53±0.01	1.82±0.02	-0.71±0.02	0.82
17	2,4-(CH ₃) ₂ -	2.48±0.01	1.45±0.02	-1.03±0.02	-0.30
18	o-CH ₃ -	2.32±0.02	1.28±0.02	-1.04±0.03	-0.15

Таблица 2. Корреляционные уравнения для скоростей протолитических реакций арилдинитрометанов.

№ пп	Корреляционное уравнение	r	s
1	lg k _D ^{H₂O} = (1.13±0.04)σ ^o - (1.60±0.02)	0.991	0.055
2	lg k _R ^{H₃O⁺} = (-0.39±0.02)σ ^o + (2.13±0.01)	0.970	0.035
3	lg k _D ^{H₂O} = (-0.74±0.02)pK _a + (1.16±0.02)	0.997	0.028
4	lg k _R ^{H₃O⁺} = (0.26±0.01)pK _a + (1.16±0.04)	0.981	0.028
5	lg k _R ^{H₃O⁺} = (-0.34±0.03)lg k _D ^{H₂O} + (1.58±0.04)	0.965	0.037

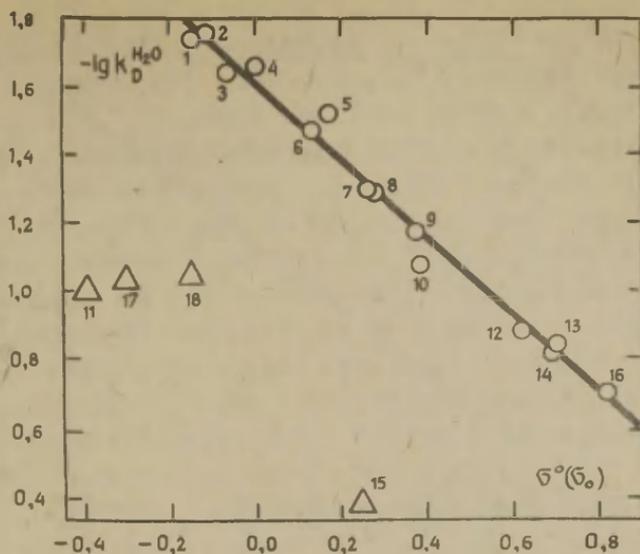


Рис.1 Зависимость констант скорости рекомбинации анионов арилдинитрометанов с протоном от полярных эффектов заместителей. Нумерация точек соответствует табл.1

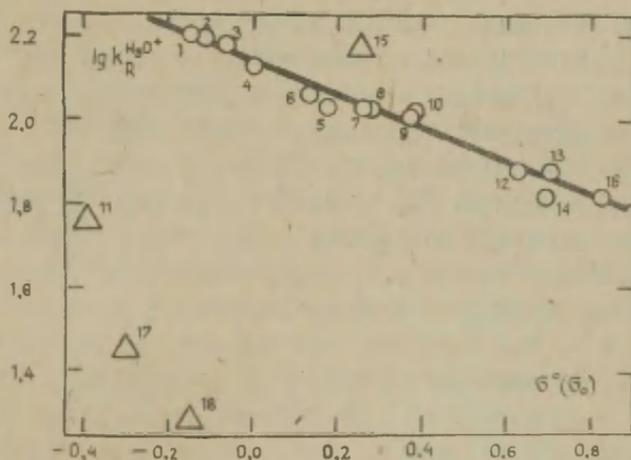


Рис.2 Зависимость констант скорости ионизации арилдинитрометанов от полярных эффектов заместителей. Нумерация точек соответствует табл.1

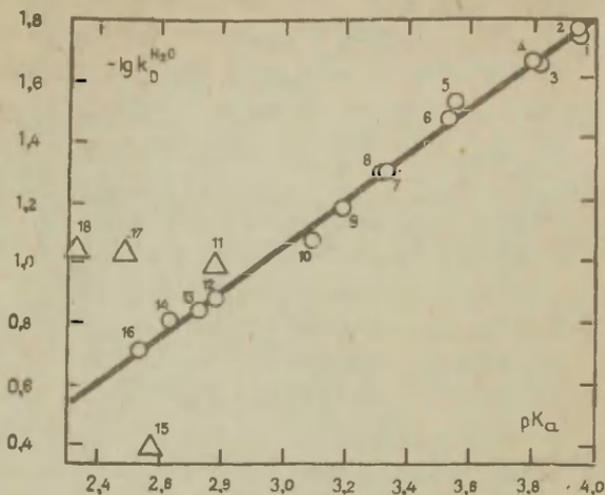


Рис.3 Зависимость между константами скорости ионизации и константами ионизации арилдинитрометанов. Нумерация точек соответствует табл. I

Как известно, величина коэффициента ($-\beta$) при pK_a в уравнении Бренстеда, ограниченного обычно пределами $0 \leq |\beta| \leq 1$, указывает на близость переходного состояния реакции ионизации к исходному или конечному состоянию [5]. Из литературных данных для СН-кислот можно отметить работу Пирсона и Диллона [2], которые получили значение $-\beta = 0.60$, включив в единую корреляцию такие типы псевдокислот, как карбонильные соединения, β -дикарбонильные производные, нитрилы, сульфоны и нитросоединения, и исследование Беликова [4], где показано, что в более ограниченном ряду эфиров α -нитрокислот величина $-\beta$ составляет 0.65-0.67. Судя по величине $-\beta = 0.74$ в данной серии соединений (ур.3), переходное состояние процесса ионизации (и рекомбинации) значительно ближе к ионной паре динитрометильного аниона с протоном, чем к СН-кислоте.

Поскольку анионы нитросоединений в водном растворе не образуют устойчивых водородных связей между углеродным

атомом и молекулами растворителя, очевидно, что для достижения переходного состояния необходима частичная десольватация иона H_2O_4^+ . Вместе с тем более высокие значения констант ионизации динитрометильных производных по сравнению с перечисленными выше классами СН-кислот говорят о более эффективной делокализации заряда в их анионах. В связи с этим полученное значение коэффициента $-\beta = 0.74$ можно было бы объяснить тем, что в процессе рекомбинации большая часть энергии активации затрачивается на частичную десольватацию протона и локализацию заряда аниона на углеродном атоме, после чего образование связи С-Н протекает сравнительно легко. Однако в связи с обнаруженными недавно для некоторых типов нитросоединений значениями $-\beta$ выше единицы и ниже нуля [6] следует относиться с осторожностью к интерпретации связи этого коэффициента с положением переходного состояния по координате реакции.

Поведение орто-замещенных арилдинитрометанов в реакциях ионизации и рекомбинации отличается от мета- и пара-замещенных, причем во всех случаях, за исключением корреляции по уравнению (I), орто-фторпроизводное отклоняется от линии регрессии в сторону, противоположную орто-метил- и орто-метокси-производным. Сравнивая положения соответствующих точек на рис. 1 и 2, видно, что повышенная кислотность орто-фторфенилдинитрометана обусловлена исключительно повышенной скоростью его ионизации, в то время как для орто-метил- и орто-метоксифенилдинитрометанов на этот эффект накладывается значительное понижение скорости рекомбинации анионов с протоном. Таким образом, орто-эффект в протолитических реакциях арилдинитрометанов зависит не только от объема, но и от природы орто-заместителя, возможно, от его влияния на структуру воды вблизи реакционного центра.

Для двух соединений - п-метил- и п-нитрофенилдинитрометанов - была исследована температурная зависимость констант скорости рекомбинации, использованная для расчета активационных параметров этой реакции. Соответствующие данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Температурная зависимость констант скорости рекомбинации анионов арилдинитрометанов с протоном

Замес- титель в ядре	$\lg k_{\text{H}_3\text{O}^+}$			ΔH^\ddagger ккал/ моль	ΔS^\ddagger э.е.
	6.5 ⁰	20.0 ⁰	35.0 ⁰		
п-CH ₃ -	1.62±0.02	2.20±0.02	2.73±0.03	14.6±0.5	4.0±2
п-NO ₂ -	1.30±0.01	1.82±0.02	2.43±0.03	14.0±0.5	2.5±2

Для сравнения можно привести данные по кинетике рекомбинации аниона фенилнитрометана с протоном [7], где значения энтальпии и энтропии активации составляют соответственно 16.9 ккал/моль и 3.4 э.е. Положительный знак ΔS^\ddagger в обоих случаях может быть вызван тем, что снижение энтропии, обусловленное соединением двух частиц, с избытком компенсируется повышением энтропии за счет частичной дегидратации иона H_3O_4^+ в переходном состоянии.

Экспериментальная часть

Измерение скоростей рекомбинации производилось спектрофотометрически по исчезновению полосы поглощения аниона арилдинитрометана на длине волны максимума поглощения (360–370 нм). Установка состояла из кварцевого монохроматора ИСП-22 с фотоумножителем ФЭУ-39Б в качестве регистрирующего устройства, осциллографа постоянного тока С-1-19, снабженно-го фотоаппаратом и декартовым пересчетным устройством для точного измерения времени, источника света – водородной лампы ДВС-25 и термостатирующего устройства для всех деталей, контактирующих с измеряемыми растворами (температура поддерживалась с точностью до 0.1⁰). Все потребители тока, кроме термостата, питались от феррорезонансного стабилизатора. Питание водородной лампы и ФЭУ дополнительно стабилизировалось электронным стабилизатором.

Свет от водородной лампы через набор светофильтров с полосой пропускания 360–390 нм поступал на кварцевую кювету

с толщиной слоя 1 см, содержащую раствор $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ с суммарной ионной силой 0.100 ± 0.005 ; к началу измерений в кювету впрыскивался раствор калиевой соли арилдинитрометана с концентрацией около 10^{-4} М/л в среде 0.1 М водного перхлората натрия. Для получения воспроизводимых результатов необходимо было точно контролировать соотношение объемов впрыскиваемого раствора и раствора в кювете, скорость впрыскивания и направленность струи по оси кюветы.

От кюветы пучок света поступал на монохроматор, выделяющий длину волны максимума поглощения аниона. Сигнал с фотомножителя после интегрирования с постоянной времени 10^{-4} сек подавался на вход осциллографа, пересчетное устройство которого отмечало на экране интенсивность проходящего света (через интервалы 0.02, 0.2 и 2 сек). Кривая на экране осциллографа фотографировалась фотоаппаратом.

Расчет констант скорости рекомбинации проводился по формуле (I) для реакции псевдопервого порядка, поскольку в исследованном диапазоне pH активность протонов значительно превосходила активность анионов арилдинитрометана.

$$k_R^{H_3O^+} = 2.303 \frac{\lg \lg J_0/J_{t_1} - \lg \lg J_0/J_{t_2}}{a_{H^+} \cdot (t_1 - t_2)} \quad (I)$$

где J_0 - интенсивность проходящего пучка света, соответствующая концу реакции, J_t - интенсивность в момент времени t , a_{H^+} - активность протонов, определяемая по завершении реакции с точностью до 0.01 pH при помощи pH-метра ЛПМ-60М.

Константа скорости рекомбинации в пределах одного кинетического опыта определялась в районе 30-90 % завершенности как средняя по 5-15 точкам (в зависимости от скорости реакции). Приведенные в табл. I значения констант скорости представляют собой средние из 3-5 параллельных опытов; относительная погрешность составляла обычно 3-7 %.

При изучении кинетики рекомбинации анионов орто-замещенных арилдинитрометанов, обладающих повышенной кислотностью, нельзя было использовать растворы HClO_4 в концентрации, обеспечивающей протекание реакции до конца, ввиду слишком

большой скорости процесса рекомбинации. В этом случае вводилась поправка на обратимость – вычисленная величина константы скорости умножалась на коэффициент, равный степени завершенности реакции к моменту равновесия.

Калиевые соли арилдинитрометанов, использованные в опытах, были синтезированы по методу [8] и очищены двухкратной кристаллизацией из воды или водного спирта; хлорная кислота и перхлорат натрия – продажные реактивы квалификации "х.ч."

Л и т е р а т у р а

1. Г.И. Колесецкая, И.В. Целинский, Л.И. Багал. Реакционная способность органических соединений, 6, 387 (1969).
2. R.G. Pearson, R.L. Dillon, J. Am. Chem. Soc., 75, 2439 (1953).
3. В.М. Беликов, С.Г. Майрановский, Ц.Б. Корчемная, С.С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 2103; В.М. Беликов, Ю.Н. Белокопъ, Н.Г. Фалеев, Ц.Б. Корчемная, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 327, 1477.
4. В.М. Беликов, Докт. дисс., Москва, 1968 г.
5. R.P. Bell, D.M. Goodall, Proc. Roy. Soc., A294, 273 (1966).
6. F. C. Bordwell, W. J. Boyle, Jr., J. A. Nantala, K. C. Yee, J. Am. Ch. Soc., 91, 4002 (1969).
7. В.М. Беликов, Ц.Б. Корчемная, Н.Г. Фалеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1383.
8. Г.И. Колесецкая, И.В. Целинский, Л.И. Багал, ЮрХ, 6, 000 (1970).

Anions of Dinitromethyl Compounds.
XVII. Kinetics of Aryl Dinitromethide
Anions Recombination with Proton

V.N.Dronov, I.V.Tselinsky, I.N.Shokhor

Leningrad Lenseviet Institute of Technology

Received October 12, 1969

S u m m a r y

The kinetics of recombination with the proton for a series of aryl dinitromethide carbanions in aqueous solution at 20°C and ionic strength 0.10 has been followed spectrophotometrically. The observed rates were found to obey a second-order kinetic law, being of first order in each reactant. The values of aryl dinitromethanes ionization rate constants ($k_D^{H_2O}$) were evaluated from their pK_a 's and recombination rate constants ($k_R^{H_3O^+}$) (see Table 1). The logarithms of ionization and recombination rate constants were correlated with pK_a values of corresponding aryl dinitromethanes as well as Taft's σ -constants of substituents in the benzene ring (see Figs. 1-3). Fair to good linear correlations were observed for 14 m- and p-substituted compounds (see Table 2) As far as one can judge from the value of $-\beta = 0.74$ in the Brønsted equation (see Eq. (3)), the transition state for the ionization process is loose and close to an ion-pair of dinitromethide anion with the proton.

Deviations of ortho-substituted aryl dinitromethanes from the regression lines suggest that the enhanced acidity of ortho-fluorophenyl dinitromethane is due exclusively to its increased ionization rate whereas this effect for ortho-methyl- and ortho-methoxy-derivatives is accompanied by a significant lowering of recombination velocities.

The temperature dependence of recombination rates was investigated for para-methyl- and para-nitro-phenyl dinitromethanes, from which ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger values were evaluated (see Table 3).

АНИОНЫ ДИНИТРОМЕТИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ХУШ. НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ
АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИНИТРОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В РЕАКЦИИ
МИХАЭЛЯ

В.К.Крылов, И.В.Целинский, Л.И.Багал
Ленинградский технологический институт им.Ленсовета
Ленинград, Л-13, Загородный пр., 49

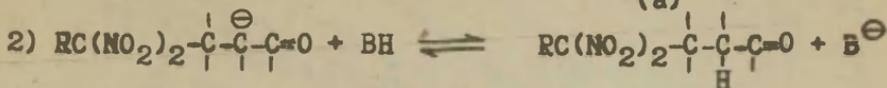
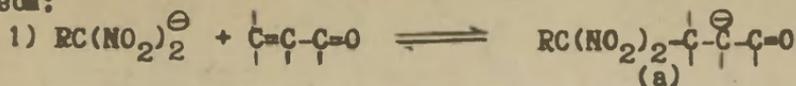
Поступило 26 сентября 1969 г.

Спектрофотометрическим методом исследована кинетика присоединения к метилакрилату серии анионов динитрометильных соединений в водном растворе при 40°. Логарифмы констант скоростей присоединения коррелировались со значениями pK_a и полярными константами заместителей. В обоих случаях наблюдается линейная зависимость между коррелируемыми параметрами. Небольшие значения угловых коэффициентов (0,31 и 0,55 соответственно) говорят о малой степени образования связи в переходном состоянии реакции. Предложены объяснения для отклонений ряда соединений от линий регрессии.

Из температурной зависимости констант скоростей реакции второго порядка найдены термодинамические параметры активации для ряда исследованных динитрометильных соединений. По близости энтальпии активации для реакций Михаэля и рекомбинации динитрометильных анионов с протоном сделан вывод о независимости её от второго реагента, и преобладающих затратах энтальпии активации на локализацию заряда на углеродном атоме динитрометильного аниона.

Продолжая исследования кислотно-основных свойств, строения и реакционной способности динитрометильных карбанионов [I-7], мы изучили их сравнительную нуклеофильность в реакции Михаэля, протекающую с образованием C-C связи. Как показали кинетические исследования [8-12], в общем случае

механизм реакции Михаэля можно представить следующим образом:



Все стадии процесса в принципе обратимы, однако практически при конденсации с участием α, β -ненасыщенных карбонильных соединений кислотность образующегося аддукта Михаэля настолько низка, что в нейтральных или слабо кислых средах реакция становится необратимой. Как первая, так и вторая стадия могут определять общую скорость процесса [12]. Из кинетического уравнения реакции [12] следует, что, если наблюдаемая константа скорости суммарного процесса (при отсутствии побочных реакций) не зависит от pH и буферной емкости раствора, то определяющей скоростью является первая стадия - нуклеофильное присоединение аниона к кратной связи с образованием промежуточного карбаниона (а).

В настоящей работе в качестве стандартного акцептора в реакции Михаэля был использован метилакрилат. Кинетика исследовалась спектрофотометрическим методом в водных буферных растворах при 40° по исчезновению аниона динитрометильного соединения. Как показали кинетические опыты, реакция имеет суммарный второй порядок и первый по каждому реагенту. Доказательством первого порядка по аниону динитрометильного соединения может служить линейная зависимость $\lg c/c_0$ от времени, приведенная на рис. I. О первом порядке по метилакрилату свидетельствует постоянство константы скорости второго порядка при изменении концентрации метилакрилата в 8-10 раз.

Предварительные опыты показали, что реакция с метилакрилатом для всех выбранных анионов протекает необратимо, с удобной для измерения скоростью. Оптическая прозрачность метилакрилата в области поглощения динитрометильных анионов (350-380 нм) позволила брать его с большим избытком и вести реакцию в условиях псевдопервого порядка. Специальными опы-

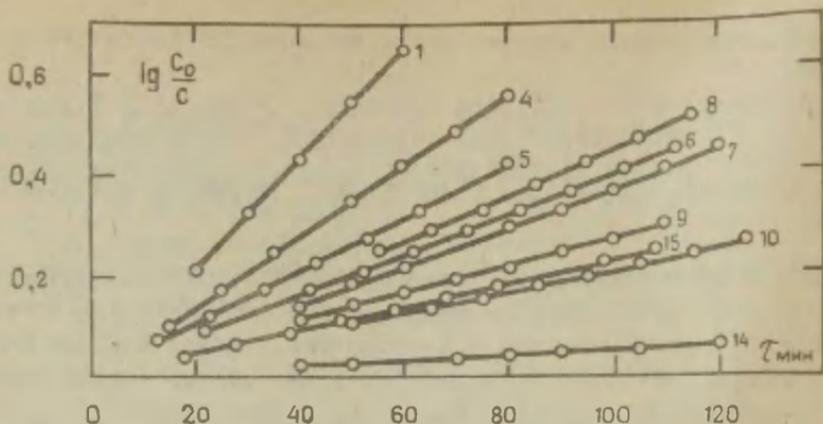


Рис. I Зависимость $\lg \frac{C_0}{c}$ от времени для реакции присоединения анионов динитрометильных соединений к метилакрилату. Нумерация точек соответствует табл. I.

тами было доказано, что скорость присоединения анионов к метилакрилату в исследованных пределах не зависит от pH среды и буферной емкости раствора. Следовательно, в области pH, приведенной в таблице I, определяющей скорость стадий является нуклеофильная атака анионом поляризованной двойной связи акцептора. Изменение ионной силы раствора в пределах от 0,01 до 0,15 также не влияет на наблюдаемую константу скорости, что характерно для реакций между ионом и нейтральной молекулой [13].

Значения констант скоростей реакции второго порядка для исследованных веществ приведены в таблице I. Для каждого соединения при данной температуре проводилось не менее трех кинетических опытов, из которых вычислялось среднее значение константы.

С целью количественной оценки факторов, влияющих на нуклеофильную реакционную способность исследованных анионов, значения $\lg k$ реакции Михаэля коррелировались с величинами pK_a соответствующих динитрометильных соединений (см. рис. 2) и полярными константами σ^* заместителя у динитрометильной группы (рис. 3).

Таблица I
Кинетика реакции динитрометильных соединений с метилакрилатом при 40°

№№ пп	Соединение, $R-CH(NO_2)_2$ $R=$	Область рН буфера	$k \cdot 10^2$ б) $\frac{\text{л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{МИН}}$	$-\lg k$	pK_a в)	УФ-спектр аниона		$\sigma^{*r})$ замести- теля
						λ_{\max} нм	ϵ_{\max}	
I.	$(CH_3)_2CH-$	6-9	$14,50 \pm 0,05$	0,84	$6,77 \pm 0,02$	384	10900	-0,19
2.	CH_3-	7-10	$16,64 \pm 0,09$	0,78	$5,30 \pm 0,02$	379	17800	0,000
3.	$CH_2=CH-CH_2-$	6-8	$14,13 \pm 0,05$	0,85	$4,92 \pm 0,01$	379	17200	+0,17
4.	$Cl_3C(CH_2)_3-$	6-8	$8,32 \pm 0,20$	1,08	$4,79 \pm 0,01$	380	15600	+0,12
5.	$CH_3COCH_2CH_2-$	5-8	$8,51 \pm 0,17$	1,07	$4,73 \pm 0,01$	379	17100	+0,23
6.	$CH_3OCOCH_2CH_2-$	5-8	$7,08 \pm 0,10$	1,15	$4,43 \pm 0,01$	379	17200	+0,26
7.	H-	5-7	$33,12 \pm 0,71$	0,48	$3,63 \pm 0,01$	363	20900	+0,49
8.	Br-	3-4,5	$19,85 \pm 0,07$	0,70	$3,58 \pm 0,01$	385	15600	+2,90
9.	CH_3OCH_2-	5-8	$6,07 \pm 0,07$	1,22	$3,56 \pm 0,02$	365	17700	+0,52
10.	$NCCH_2CH_2-$	4-7	$4,67 \pm 0,03$	1,33	$3,50 \pm 0,03$	373	17000	+0,53
11.	$C_2H_5(NO_2)CH_2-$	2,5-5	$1,80 \pm 0,03$	1,72	$2,44 \pm 0,02$	365	16300	+1,50
12.	$CH_3C(NO_2)_2CH_2-$	3,7	$0,05^a)$	3,30	$1,37 \pm 0,01$	365	17000	+1,16
13.	H_2NCO-	2-4	$0,762 \pm 0,025$	2,12	$1,30 \pm 0,01$	361	9300	+2,02
14.	CH_3OCO-	2-4	$1,10 \pm 0,005$	1,96	$0,98 \pm 0,01$	357	13200	+2,03
15.	NO_2-	1-2,6	$10,10 \pm 0,12$	0,99	$0,14 \pm 0,02$	350	14500	+4,85

Примечания к табл. I:

- а) Ориентировочное значение константы.
- б) Приведены константы скорости реакции второго порядка со среднеквадратичной ошибкой.
- в) Значения pK_a измерялись спектрофотометрическим методом [6] при 20° .
- г) Индукционные константы заместителей, за исключением соединений II и I2, взяты из работы [14]. Для соединения II величина σ^* вычислена из значения pK 3,3-динитропропилметилнитрамина ($pK = 3,45$) по корреляционной зависимости, предложенной в [15]. σ^* соединения I2 вычислена по правилу аддитивности исходя из полярной константы 2-нитрозильной группировки [16,17].

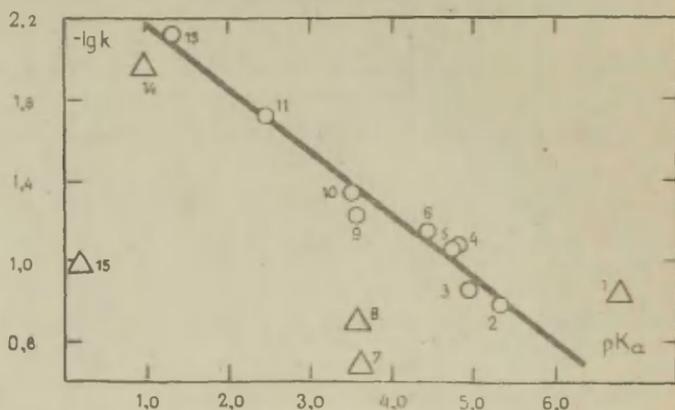


Рис. 2 Зависимость lgk реакции Михаэля от pK_a . Нумерация точек как в табл. I. Точки, обозначенные кружками, использовались в корреляции.

Как видно из рис. 2, наблюдается удовлетворительная линейная корреляция между lgk и pK_a для соединений №№ 2-6, 9-11, 13. Статистическая обработка данных привела к следующему уравнению:

$$lgk = (0,31 \pm 0,02) pK_a - (2,48 \pm 0,1) \quad (I)$$

$$(r = 0,981; s = 0,087; n = 9)$$

Как известно [18], по величине коэффициента при pK_a в уравнении (1) можно судить о степени образования связи в переходном состоянии реакции. В данном случае, как видно из величины этого коэффициента (0,31), переходное состояние лежит по координате реакции значительно ближе к исходному состоянию, чем к конечному.

Ранее [19] для процесса рекомбинации анионов динитрометильных соединений с протоном было получено уравнение вида:

$$\lg k_{\text{рекомб}} = 0,76 + 0,26 pK_a \quad (2)$$

Близость коэффициентов при pK_a в этих уравнениях свидетельствует о сходстве переходных состояний обеих реакций независимо от того, является ли вторым реагентом "жесткая" кислота (протон) или "мягкая" кислота (поляризованная связь C=C). Отклонения от уравнения (1) для соединений 1,7,8,12,14,15 говорят о влиянии на реакционную способность этих соединений факторов, которые не проявляются в константах ионизации, поскольку последние характеризуют равновесный процесс, включающий как ионизацию, так и рекомбинацию анионов с протоном.

Зависимость $\lg k$ от σ^* заместителя R представлена графически на рис.3.

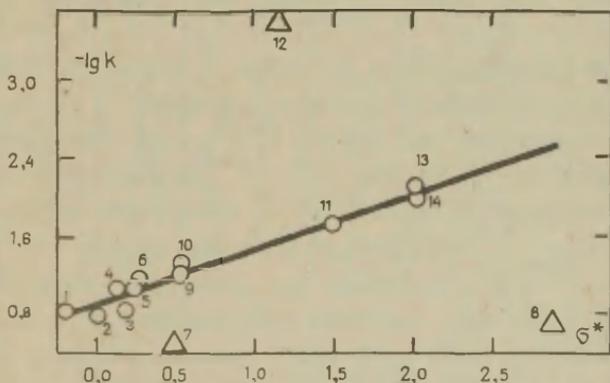


Рис.3 Зависимость $\lg k$ от σ^* заместителя. Нумерация точек соответствует табл. I. Точки, обозначенные кружками, использовались в корреляции.

Как видно, для соединений № I-6, 9-II, I3, I4 наблюдается линейная зависимость между коррелируемыми параметрами. Уравнение линии регрессии, вычисленное по способу наименьших квадратов, имеет вид:

$$\lg k = - (0,55 \pm 0,03) \sigma^* - (0,93 \pm 0,09) \quad (3)$$

$$(r = 0,977; s = 0,10; n = 11)$$

Небольшая абсолютная величина ρ^* говорит о том, что индукционный эффект заместителя оказывает слабое влияние на нуклеофильность анионов динитрометильных соединений в реакции Михаэля, которая в основном определяется, по-видимому, π -электронным строением анионов.

Как и в предыдущей корреляции, наблюдаются отклонения для соединений № 7, 8, I2, I5.

Замедление скорости для I, I, 3, 3-тетранитробутана можно объяснить, вероятно, стерическими препятствиями за счет объемистой гем-динитрогруппировки в β -положении к реакционному центру, на что указывает данные рентгеноструктурного анализа [20] аналогичного соединения - аниона 4, 4, 6, 6-тетранитро-2-гептанона. Наоборот, для аниона динитрометана эти препятствия минимальны по сравнению с другими изученными соединениями, что может объяснить его повышенную нуклеофильность.

Отклонение тринитрометана от линии регрессии в сторону повышенной нуклеофильности связано, вероятно, с особым "пластичным" строением его аниона [20]. Для бромдинитрометана аналогичное отклонение вызвано, по-видимому, дестабилизирующим влиянием неподеленных пар электронов атома брома на устойчивость π -электронной системы аниона.

Измерение констант скоростей для некоторых динитрометильных соединений при различных температурах позволило вычислить термодинамические параметры активации (табл. 2).

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что энтальпии активации для всех исследованных динитрометильных анионов примерно одинаковы и согласуются с данными для аниона тринитрометана ($\Delta H^* = 13,4$ ккал/моль) [I2], а различия в скоростях обусловлены в основном энтропийными факторами.

Таблица 2

Скорости присоединения анионов динитрометильных соединений к метилакрилату и термодинамические параметры активации *).

№ пп	Соединение $RC(NO_2)_2H$, $R =$	$k \cdot 10^2$ $\frac{л}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{МИН.}}$			ΔH^\ddagger ккал/моль	ΔS^\ddagger э.е.
		20°	35°	50°		
1.	$(CH_3)_2CH-$	$3,07 \pm 0,03$	$10,10 \pm 0,03$	$28,80 \pm 0,05$	$13,3 \pm 0,1$	$-18,1 \pm 0,4$
2.	CH_3-	$3,87 \pm 0,08$	$11,80 \pm 0,10$	$33,20 \pm 0,10$	$12,7 \pm 0,2$	$-19,7 \pm 1,6$
3.	$CH_2=CH-CH_2-$	$2,85 \pm 0,05$	$10,40 \pm 0,05$	$28,90 \pm 0,07$	$13,7 \pm 0,9$	$-16,7 \pm 2,5$
4.	$Cl_3C(CH_2)_3-$	$1,58 \pm 0,01$	$5,56 \pm 0,20$	$17,50 \pm 0,20$	$14,3 \pm 0,4$	$-16,1 \pm 0,8$
5.	$CH_3COCH_2CH_2-$	$1,98 \pm 0,08$	$6,30 \pm 0,17$	$15,80 \pm 0,06$	$12,2 \pm 1,0$	$-22,6 \pm 3,0$
6.	$CH_3OSOCCH_2CH_2-$	$1,59 \pm 0,05$	$5,17 \pm 0,09$	$13,70 \pm 0,50$	$12,9 \pm 1,5$	$-20,9 \pm 3,0$
7.	CH_3OCH_2-	$1,07 \pm 0,05$	$3,75 \pm 0,05$	$11,10 \pm 0,40$	$14,0 \pm 0,5$	$-17,8 \pm 1,8$

*) Измерения проведены М.Богдановой

Как было показано [19], реакция рекомбинации анионов динитрометильных соединений с протоном характеризуется примерно такими же значениями энтальпии активации. Это позволяет сделать вывод о том, что в обоих случаях основные затраты энергии при достижении переходного состояния идут, по-видимому, на локализацию заряда на углероде динитрометильного аниона.

Экспериментальная часть

Кинетика реакции Михаэля исследовалась на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-4А. Метилакрилат, использованный в опытах, был получен фракционной дистилляцией продажного реактива. Отбиралась фракция, кипящая при $80 \pm 0,1^\circ/760$ мм. Содержание двойных связей, определенное бромометрическим методом [21], составляло 99,5 %.

Динитрометильные соединения использовались в виде калиевых солей, приготовленных по методам, приведенным в литературе [22-30], а также разработанным нами. Последние будут описаны в отдельном сообщении. Соли дважды кристаллизовались из воды или водно-спиртовых смесей и тщательно высушивались. Малостойкие соли тринитрометана и бромдинитрометана готовились непосредственно перед каждым опытом. Данные элементарных анализов солей хорошо согласовывались с расчетными величинами. Контроль за ходом реакции проводился путем измерения оптической плотности раствора во времени на максимуме поглощения аниона динитрометильного соединения.

Реакция проводилась непосредственно в термостатированной с точностью до $\pm 0,1^\circ$ кварцевой кювете толщиной 1 см с притертой пробкой. Во всех опытах кинетика исследовалась при избытке метилакрилата в 100-3000 раз. pH раствора во время реакции поддерживался постоянным путем применения буферных растворов [31]. В случае неполной ионизации динитрометильного аниона в константу скорости вводили поправку на степень ионизации. Растворы солей динитрометильных соединений в соответствующих буферных растворах были стабильны в течение времени, необходимого для кинетических опытов. Для

всех исследованных динитрометильных соединений были получены препаративными методами и охарактеризованы аддукты Михаэля. Растворы их не изменяют своей оптической плотности в течение времени, необходимого для кинетических опытов, что говорит о необратимости реакции.

Л и т е р а т у р а

1. Н.В.Григорьева, Н.В.Марголис, И.Н.Шохор, В.В.Мельников, И.В.Целинский, *ЖСХ* 7, 278, (1966).
2. Н.В.Григорьева, Н.В.Марголис, И.Н.Шохор, В.В.Мельников, И.В.Целинский, *ЖСХ* 8, 175, (1967).
3. И.Н.Шохор, И.В.Целинский, А.Г.Гальковская, В.В.Мельников, *ЖОрХ* 3, 489, (1967).
4. В.В.Мельников, И.В.Нельсон, И.Н.Шохор, И.В.Целинский, *ЖОрХ* 4, 343, (1968).
5. В.В.Мельников, И.В.Целинский, И.Н.Шохор, А.Г.Гальковская, *ЖПС* 10, 283, (1969).
6. Г.И.Колесецкая, И.В.Целинский, А.С.Космынина, *Реакц. спос. орг. соед.* 6, 233, (1969).
7. Г.И.Колесецкая, И.В.Целинский, Л.И.Багад, *Реакц. спос. орг. соед.* 6, 387, (1969).
8. M.J.Kamlet, D.J.Glover, *J.Am.Chem.Soc.*, 78, 4556 (1956).
9. J.Hine, L.A.Kaplan, *J.Am.Chem.Soc.*, 82, 2815 (1960).
10. Органические реакции т.10 под редакцией Адамса, И.Л., М, 1963, стр.181.
11. С.С.Новиков, Л.А.Никонова, В.И.Словецкий, М.С.Иванова, *Изв. АН СССР, сер. хим.* 1965, 1283.
12. L.A. Kaplan, D.J. Glover, *J.Am.Chem.Soc.*, 88, 84, (1966).
13. С.Бенсон "Основы химической кинетики", изд. "Мир", М, 1964.
14. В.А.Пальм "Основы количественной теории органических реакций", изд. "Химия", 1967 г., стр.115.
15. M.E.Sitzmann, H.G.Adolph, M.J.Kamlet, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 2815, (1968).
16. В.И.Словецкий, А.А.Файнзильберг, *Изв. АН СССР, сер.хим.*, 1966, 1488.

17. M. Charton, *J. Org. Chem.*, 29, 1222, (1964).
18. Р. Хадсон, *Успехи химии*, 35, 1443, (1966).
19. В.Н. Дронов, И.В. Целинский, И.Н. Шохор, Доклад на 3-ем Всесоюзном совещании по химии нитросоединений, М, 1968.
20. Н.В. Григорьева, Автореферат канд. диссертации, Ленинград, 1969 г.
21. Губен-Вейль, *Методы органической химии*, т.2, ГХИ, Москва, 1963 г., стр. 291.
22. E. ter Meer, *Ann.*, 181, 1, (1876).
23. M. J. Kamlet, J. C. Dacons, J. C. Hoffsommer, *J. Org. Chem.*, 26, 4881, (1961).
24. D. J. Glover, M. J. Kamlet, *J. Org. Chem.*, 26, 4739, (1961).
25. H. Feuer, G. B. Bachman, J. P. Kispersky, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 454, (1903).
26. J. Meisenheimer, *Ber.*, 36, 454, (1903).
27. В.И. Ерашко, С.А. Шевелев, А.А. Файнзильберг, С.С. Новиков, *Изв. АН СССР, сер. хим.* 1965, 2060.
28. A. Hantzsch, A. Rinckenberger, *Ber.*, 32, 628, (1899).
29. C. O. Parker, *Tetrahedron*, 17, 105, (1962).
30. M. B. Frankel, *J. Org. Chem.*, 23, 813, (1958).
31. D. D. Perrin, *Austral. J. Chem.*, 16, 572, (1963).

Anions of Dinitromethyl Compounds.
XVIII. Nucleophilicity of Aliphatic Dinitro-
methyl Compounds in the Michael Reaction

V.M.Krylov, I.V.Tselinsky, L.I.Bagal

Leningrad Lensoviet Institute of Technology

Received September 26, 1969

S u m m a r y

The kinetics of the Michael addition to methylacrylate for a series of aliphatic dinitromethide carbanions in water solution at 40°C has been followed spectrophotometrically. The observed rates follow all-over second-order equation, being of first order in each reagent.

The independence of rates on the buffer capacity and pH value over the regions studied (see Table 1) suggests that the observed rate constants are due to the first stage of nucleophilic addition of dinitro carbanions to methylacrylate molecule. The logarithms of rate constants (see Table 1) were correlated with pK_a -values of corresponding CH-acids and also with Taft's polar constants σ^* of substituents at the dinitromethyl group (see Eqs. (1) and (2)). A good linear fit was observed in both cases (see Figs. 1 and 2) with small values of the slope (0.31 and 0.55 resp.), which implies a low degree of bond making in the transition state. Deviations from regression lines for several carbanions are interpreted on steric and electronic grounds.

Thermodynamic parameters of activation were calculated from the temperature dependence of rate constants for a number of compounds studied (see Table 2). The similarity of the enthalpy of activation parameters for the Michael addition (to a "soft" acid) and the recombination of dinitromethide carbanions with the proton (a "hard" acid) suggests that most of the activation enthalpy is spent on charge localization of the carbanions in the transition state.

СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИДОВ И ЭФИРОВ

II О характере протонизации и влиянии структурных факторов на кислотный гидролиз ацетанилидов.

Е.Ю.Беляев, Л.И.Котляр, Г.Л.Лысенко, Г.В.Пестова

Сибирский технологический институт

Красноярск

Поступило 13 октября 1969 г.

В среде серной кислоты при $t = 50 \pm 0,1^\circ\text{C}$ изучена кинетика кислотного гидролиза замещенных ацетанилидов. Влияние заместителей на скорость кислотного гидролиза описывается уравнением Гаммета. Необходимость использования ρ^- в полученной корреляции, а также сопоставление величин ρ изученной и аналогичных реакций, позволяют предположить, что протонизация амидов карбоновых кислот в изученных условиях происходит по кислороду карбонильной группы и носит незавершенный характер.

Проблема установления места протонизации амидов вызвала определенную дискуссию. Не обсуждая подробно историю этого вопроса (см. обзор Ариетта/1/), следует отметить, что одни авторы предполагают местом протонизации амидов карбоновых кислот кислородный атом карбонильной группы, другие - атом азота. Поскольку этот вопрос тесно связан с выяснением структурных факторов, влияющих на кис-

лотный гидролиз амидов, рассмотрим его именно в таком аспекте на примере широко распространенной схемы гидролиза амидов /2/, описывающей превращение соединений в соответствии с механизмом А-2:

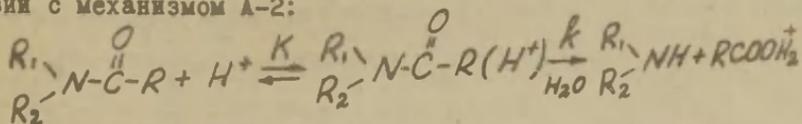
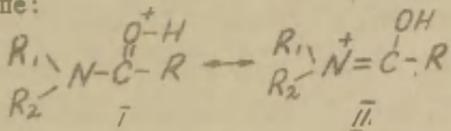


Схема I

В работе Бйтца с сотр./3/ было установлено, что рKa замещенных бензамидов лучше коррелируются с σ Гаммета, чем со значениями σ^+ . Этот факт рассматривался авторами как указание на то, что протонизация происходит по атому азота. Исследуя механизм кислотного гидролиза замещенных бензамидов, Лейстен /4/ установил, что влияние заместителей на скорость этой реакции описывается уравнением Гаммета, причем корреляция соблюдается при использовании σ Гаммета, но не σ^+ . Это явление объяснялось тем, что либо протонизация происходит по атому азота, либо имеет место делокализация заряда при протонизации по карбонильной группе:



На примере кислотного гидролиза бензамидов Лейстеном /4/ было также показано, что при определенных условиях можно найти значения как равновесной так и лимитирующей стадий (схема I). При корреляции констант скоростей, полученных в области концентрированных кислот (равновесие сдвинуто вправо) можно рассчитать ρ реакции лимитирующей стадии, т.к. в этих условиях эффективная константа

скорости, равна константе лимитирующей стадии ($k_3 = k$). Значения констант скоростей, полученных в области слабых кислот, позволяют определить величину суммы реакционных констант обеих стадий. Определенное таким образом значение ρ для лимитирующей стадии оказалось равным +1,19/4/. Величина ρ равновесной стадии составляла -0,92/5/.

Поскольку исследование структурных факторов на кислотный гидролиз амидов со стороны атома азота не производилось, нам казалось интересным изучить этот вопрос. С этой целью была исследована кинетика кислотного гидролиза замещенных ацетанилидов в среде серной кислоты при $t = 50 \pm 0,1$ С. Полученные результаты приведены на рис. I и в табл. I.

Из приведенных данных следует, что зависимость $\lg k_3$ от % H_2SO_4 имеет максимум, характерный для кислотного гидролиза, протекающего в соответствии с механизмом А-2. Для изучения влияния строения ацетанилидов на скорость кислотного гидролиза была исследована кинетика превращения соединений строения: $X-C_6H_4-NHCOCH_3$ в серной кислоте концентрации 5,00 и 35,15 %, причем в последнем случае концентрация кислоты отвечает примерно максимуму скорости кислотного гидролиза (см. рис. I). Полученные данные приведены в табл. 2. Анализ влияния заместителей на скорость реакции деацилирования показал, что эта зависимость описывается уравнением Гаммета. При этом обращает на себя внимание тот факт, что корреляция лучше соблюдается при использовании для *p*-нитрогруппы нуклеофильной константы (см. табл. 3 и рис. 2).

Сопоставление полученных результатов с данными Ейтца /5/ и Лейстена /4/ по исследованию основности и кислотного гидролиза бензамидов позволяет сделать следующие выводы о протонизации и гидролизе амидов:

Необходимость использования B^- для корреляции указывает на то, что в лимитирующей стадии гидролиза ацетанилидов имеет место прямое полярное сопряжение нитро-группы с реакционным центром +С. Последнее не имело бы места, если бы протонизация осуществлялась по атому азота. Мы допускаем, что в 35,16 % серной кислоте протонизация амидов является полной, поскольку в области максимума константа скорости (рис. I) почти не зависит от концентрации кислоты. Поэтому можно считать, что величина ρ , определенная в этой кислоте, будет отвечать постоянной реакции лимитирующей стадии. Тот факт, что эта величина (+ 0,79) меньше значения ρ , полученного для бензамидов (+ 1,19), свидетельствует, на наш взгляд, о том, что протонизация осуществляется по карбонильной группе, которая в случае ацетанилидов удалена дальше от ароматического кольца по сравнению с бензамидами. Таким же образом объясняется различие в значениях ρ кислотно-основного равновесия бензамидов (-0,92) и ацетанилидов (-0,26); (определено из данных табл. 3).

Однако в силу того, что вклад структуры II не проявляется, о чем свидетельствует необходимость использования B^- , мы считаем, что результаты, полученные по кинетике гидролиза амидов, лучше всего объясняется наличием незавершенной протонизации карбонильной группы :

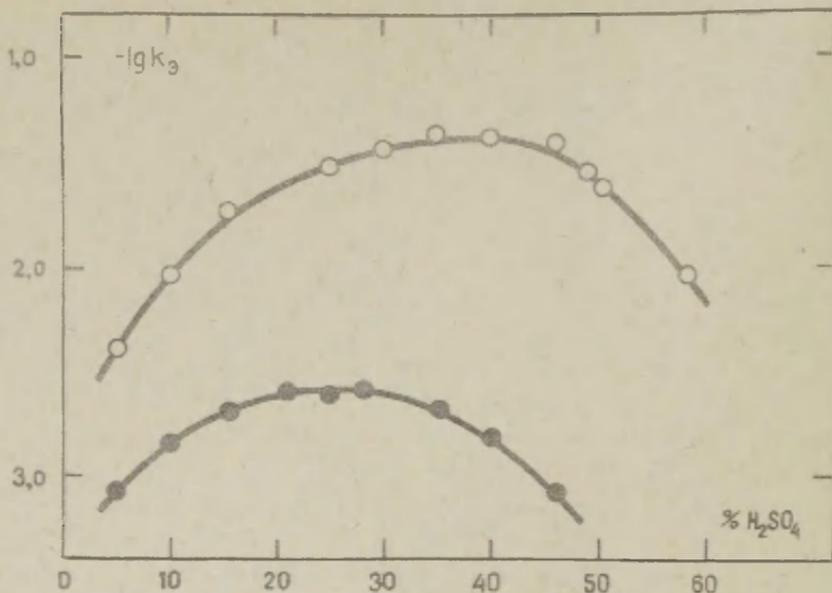
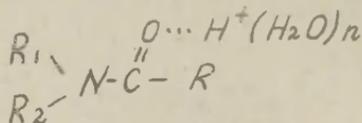


Рис. I. Зависимость $\lg k_3$ от кислотности среды для: ○ -п-нитроацетанилд,
● -п-метоксиацетанилд.



Полученные результаты согласуются с данными Халда, который показал, что незавершенная протонизация является характерной для ряда карбонильных соединений /6/.

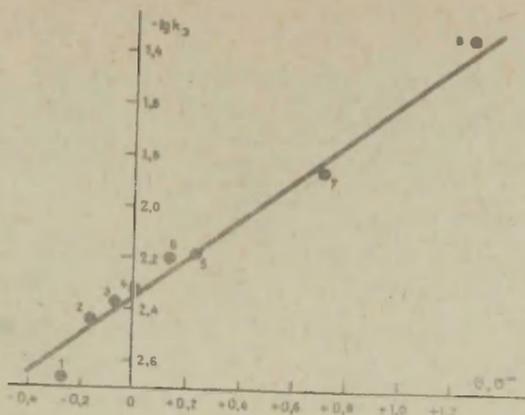


Рис.2. Зависимость $\lg k_3$ (35,16% H_2SO_4) от σ , σ^- Гаммета (табл. 2)

Таблица I.

$\% H_2SO_4$	$p-NO_2-C_6H_4NHCOCH_3$ - $\lg k_3$ мин ⁻¹	$p-CH_3O-C_6H_4NHCOCH_3$ - $\lg k_3$ мин ⁻¹
5,00	2,3903	3,0605
9,98	2,0269	2,8321
15,41	1,7198	2,6809
21,10		2,5800
25,08	1,5123	2,5918
30,18	1,4383	2,5892
35,16	1,3528	2,6830
40,25	1,3820	2,8097
46,01	1,3990	3,0809
48,71	1,5511	
50,5	1,6180	
58,36	2,0441	

Таблица 2.

Значения - $\lg k_3$ скорости гидролиза
ацетанилидов строения: $X-C_6H_4NHCOCH_3$

N	X	5,00% H_2SO_4 -I	
		$-\lg k_3, \text{ мин}^{-1}$	$-\lg k_3, \text{ мин}^{-1}$
1	<i>n</i> - CH_3O	3,0605	2,6830
2	<i>n</i> - CH_3	2,9851	2,4802
3	<i>m</i> - CH_3	2,8477	2,3696
4	H	2,8633	2,3233
5	<i>n</i> -Cl	2,8356	2,1791
6	<i>m</i> -OH	2,7235	2,1983
7	<i>m</i> - NO_2	2,5986	1,8579
8	<i>n</i> - NO_2	2,3903	1,3528

Таблица 3.

	б		б ⁻	
	5,00%	35,16%	5,00%	35,16%
<i>p</i>	+0,68	+1,01	+0,53	+0,79
<i>r</i>	0,936	0,953	0,978	0,990
<i>s</i>	0,093	0,117	0,055	0,056

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетанилиды, кинетика гидролиза которых изучалась в настоящей работе, были получены обычным методом и имели т.пл., отвечающую литературным данным. Определение эффективной константы скорости производилось путем отбора проб из реакционной массы и последующего разбавления водой до спектральной концентрации ацетанилида ($1 \cdot 10^{-4}$ м/л). Деацилирование изучалось в среде серной кислоты при $t = 50 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Спектрофотометрирование производилось на спектрофотометре ОФД-2 в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Относительно ацетанилида процесс мономолекулярен. Эффективная константа скорости вычислялась по уравнению:

$$k_3 \cdot \tau = 2,3 \lg \frac{D_0 - D_\infty}{D_x - D_\infty}$$

где: D_0 - оптическая плотность в начальный момент времени;

D_x - текущая оптическая плотность;

D_∞ - оптическая плотность в конце опыта.

Погрешность определения k_3 составляет 3-5%

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Стрейтвизер, Р.Тафт, Современные проблемы физической органической химии, Изд.Мир, М., 1967.
2. К.К.Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, Издательство МГУ, М., 1959.
3. I.T. Edward, H.S. Chang, K. Yates, R. Stewart, Can. J. Chem., 38, 1518 (1960).

4. I.A. Leisten, J. Chem. Soc., 765 (1959).
5. K. Yates, I.B. Stevens, Can. J. Chem., 529 (1965).
6. V.A. Palm, U.L. Haldna, A.I. Talvik, The chemistry of the carbonyl group, Ed. by S. Patai, J. Wiley (Interscience Publishers) London, N.Y. Sydney, 421 (1966).

Structure, Properties, and Transformations
of Amides and Ethers. II. Position of Pro-
tonation and Structural Effects in Acid
Hydrolysis of Acetanilides

E.Yu.Belayev, L.I.Kotlar, G.L.Lysenko,

G.V.Pestova

Siberian Institute of Technology, Krasnoyarsk

Received October 13, 1969

S u m m a r y

The kinetics of acid hydrolysis of substituted acetanilides in 5 and 35.16% sulfuric acid solutions at $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$ has been studied (see Table 2 and Fig. 2).

The inevitability of making use of σ^- -values, as well as of ρ -values, of investigated and of analogous reactions (see Table 3) makes possible to assume that under described conditions the protonation of amides of carboxylic acids occurs at the carbonyl oxygen, and cannot be regarded as a complete one.

КИНЕТИКА КАТАЛИЗИРУЕМОГО ПИРИДИНОМ АЦИЛИРОВА-
НИЯ АРИЛАМИНОВ ГАЛОИДАНГИДРИДАМИ п-ФЕНИЛБЕН-
ЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ.

Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, А.С.Савченко,
Л.Я.Галушко.

Донецкий государственный университет,
Донецкое отделение физико-органической химии
института физической химии им. Л.В.Писаржев-
ского АН УССР.

Поступило 18 октября 1969г.

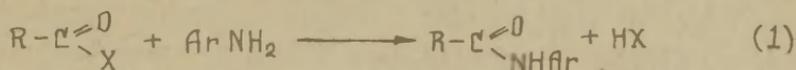
Количественно изучено влияние уходящей группы на ацилирование м-хлоранилина и п-анизидина галоидангидридами (фтор- , хлор- , бром-) п-фенилбензойной кислоты, стимулируемое пиридином (нуклеофильный катализатор) в бензоле при 25°. Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными, определенными в идеальных условиях.

Найдено, что пиридин ускоряет ацилирование бром- и хлорангидридами п-фенилбензойной кислоты и замедляет реакцию с фторангидридом. Рассмотрен механизм некаталитического процессов ацилирования,

откуда следует, что отрыв галоида в ацилирующем агенте происходит в определяющей скорости стадии. Различное действие катализатора в изученных реакциях объяснено образованием им с галоидангидридами различных по ацилирующей способности промежуточных продуктов.

Показано, что константы скорости некаталитического процесса удовлетворительно коррелируются с постоянными σ , характеризующими уходящую группу в ацилирующем агенте.

Ацилирование ариламинов ангидридами и галоидангидридами карбоновых кислот в бензоле протекает по следующей схеме



где X — уходящая группа (атом галоида или другой кислотный остаток).

Ранее нами было показано [1-4], что третичные амины являются нуклеофильными катализаторами процесса (I) при ацилировании хлорангидридами карбоновых кислот и оказывают замедляющее действие при использовании в качестве ацилирующего агента ангидридов этих же кислот.

Посредством варьирования основности и стереохимической структуры третичных аминов [4,5], а также путем введения заместителей в ароматическое ядро ариламина и хлорангидрида [1,6] удалось найти ряд количественных закономерностей, связывающих интенсивность протекания каталитического процесса со строением реагентов и катализатора.

Однако, вопрос о том, каков должен быть характер влияния уходящей группы X на процесс ацилирования, стимулируемого нуклеофильным катализатором, до настоящего времени оставался не ясным. С целью его разрешения в данной работе количественно исследовано катализируемое пиридином взаимодействие некоторых ариламинов (м-хлоранилина, п-анизидина) с фтор-, хлор- и бромангидридами п-фенилбензойной кислоты в бензоле. Для сравнения данных по каталитическим превращениям с аналогичными результатами в некаталитических усло -

виях была также изучена кинетика однотипных некаталитических реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

А. Синтез и очистка веществ.

Бензол [5], м-хлоранилин [7], п-анизидин [8] и пиридин [2] очищали, как указано ранее.

Из рассматриваемых здесь ацилирующих агентов фтор- и бромангидриды, как и сам ангидрид п-фенилбензойной кислоты, оказались ранее не описанными в литературе.

п-Фенилбензоилхлорид получали из соответствующей кислоты [9] и хлористого тионила (ср. [10]). Продукт дважды перегоняли в вакууме (7 мм, 174°), а затем перекристаллизовывали из гексана до постоянной т.пл., равной 114,5–115° (по [10] 114–115°).

п-Фенилбензоилбромид синтезировали из той же кислоты и пятибромистого фосфора. Для этого 0,015 м кислоты и 0,015 м PBr_5 сплавливали при 100–120° в течение 2,5 часов. После охлаждения добавили 50 мл четыреххлористого углерода и кипятили в течение 20 минут. Горячую жидкость быстро отделили от осадка, а фильтрат упарили. Полученный твердый продукт дважды перегнали в вакууме (7 мм, 180–190°) и несколько раз перекристаллизовали из гексана до постоянной т.пл., равной 108–109°. Найдено %: С 60,15; Н 3,73; Вг 30,54. $C_{13}H_9BrO$. Вычислено %: С 59,79; Н 3,47; Вг 30,60. В реакции с п-анизидином по методу [11] вещество количественно образует соответствующий п-анизидид с т.пл. 252°, который до этого также не был описан в литературе. Найдено %: С 69,54; Н 8,20; О 15,30; N 6,60. $C_{20}H_{17}NO_2$. Вычислено %: С 69,54; Н 8,27; О 15,43; N 6,76.

п-Фенилбензоилфторид был получен двумя путями: сплавлением соответствующих 1) хлорангидрида или 2) ангидрида с фтористым калием.

1). Хлорангидрид п-фенилбензойной кислоты и фтористый калий (1:2) сплавливали при 115–120° в медной колбе и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов. продукт ре-

акции отогнали в вакууме. Фторангидрид очищали многократными возгонками в вакууме (20мм, 140–180°) и перекристаллизацией из гексана до постоянной т.пл., равной 96,5–97°.

2). Предварительно был получен ангидрид п-фенилбензойной кислоты по методике, аналогичной [12]. К раствору 0,02м п-фенилбензоилхлорида в 60мл безводного диоксана при 5° добавили при тщательном перемешивании 2мл безводного пиридина, а через минуту 0,2мл воды. Жидкость выдержали при указанной температуре 30 минут, а затем вылили в смесь 15г льда, 20мл концентрированной кислоты и 40мл воды. Выделившийся осадок отфильтровали, промыли несколько раз 5%- раствором бикарбоната натрия (всего 500мл) и дважды (по 200мл) холодной водой. Ангидрид высушили при 40°, перекристаллизовали последовательно по нескольку раз из циклогексана и ацетона до постоянной т.пл., равной 144,8–145,4°. Найдено %: С 81,95; Н 4,76; О 12,30. $C_{26}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 82,52; Н 4,79; О 12,68. В реакции с п-анизидином вещество количественно образует п-анизидид, идентичный описанному выше.

Ангидрид п-фенилбензойной кислоты (0,03м) и фтористый калий (0,09м) оплавляли при 200–250° в медной колбе и выдержали в течение часа при этой температуре. Выделение фторангидрида производили путем возгонки в вакууме (20мм, 140–180°) непосредственно из реакционного сосуда, а очистку – дополнительно многократной возгонкой в тех же условиях до постоянной т.пл., равной 96,5–97°. Вещество полностью идентично полученному по первому методу. Найдено %: С 77,74; Н 4,69; F 9,48. $C_{13}H_9OF$. Вычислено %: С 77,98; Н 4,53; F 9,49. С п-анизидином фторангидрид количественно образует соответствующий п-анизидид.

Из 2^x приведенных выше методов синтеза п-фенилбензоилфторида мы отдали предпочтение последнему из-за лучшего выхода и более высокой чистоты получаемого продукта реакции.

п-Фенилбензоилфторид при хранении загрязняется небольшими количествами гидролитической примеси карбоновой кислоты, которая является сильным катализатором реакции ацилирования [13]. Поэтому дополнительная очистка фторангидрида

производилась непосредственно перед каждым экспериментом, а качество продукта всегда проверялось еще и в кинетических опытах.

Все операции по синтезу и очистке фторангидрида необходимо проводить в медной посуде (ср. [13]).

Б. Методика кинетических измерений.

Приготовление растворов реагентов и катализатора а также определение скорости реакции (прекращение взаимодействия путем связывания галоидангидрида диэтиламиноом с последующим диазометрическим потенциометрическим титрованием остаточного ариламина производили как и в предыдущих работах [2-6].

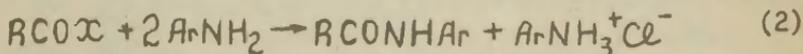
Было установлено, что как некаталитическое, так и катализируемое пиридином ацилирование п-фенилбензоилгалогенидами протекает количественно. Выделенный в условиях, близких к кинетическим, п-анизидид был идентичен синтетическому продукту. Все кинетические измерения проводились при 25° и повторялись не менее 2-3 раз.

Вычисление постоянных линейного уравнения по экспериментальным данным производили по методу наименьших квадратов [14]. Погрешности определяемых констант скорости найдены при надежности 0,90.

РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Некаталитическое ацилирование ариламинов бром-, хлор- и фторангидридами п-фенилбензойной кислоты протекает, как и следовало ожидать, аналогично реакции этих аминов с соответствующими галоидангидридами бензойной кислоты [7-15].

В реакциях с бром- и хлорангидридами, выделяющийся в соответствии с (I) галоидводород взаимодействует со второй молекулой ариламина, и суммарная схема процесса имеет вид:



Скорость реакции описывается здесь уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x)(b-2x) \quad (3)$$

где k_0 — константа скорости некаталитического ацилирования, вычисляемая по обычному уравнению второго порядка [6] с учетом стехиометрии (2), a и b — соответственно начальные концентрации галоидангидрида и ариламина, x — количество прореагировавшего ко времени t галоидангидрида.

Результаты ацилирования м-хлоранилина и п-анизидина бром- и хлорангидридами п-фенилбензойной кислоты приведены в табл. I.

Т а б л и ц а I.

Константы скорости k_0 (л/моль.сек), k_b (л/моль².сек), отношение k_b/k_0 при ацилировании ариламинов п-фенилбензоилгалогенидами, величины τ .

x в С, N, S, H, COX	F	Cl	Br	J
τ [15]	0,00	3,4	4,79	5,35
	Ацилирование п-анизидина			
k_0	0,0000375 ± ± 0,0000324	0,693 ± ± 0,018	17,2 ± ± 1,8	100*
	Ацилирование м-хлоранилина			
k_0		0,00272 ± ± 0,00018	0,249 ± ± 0,037	
k_b		1,97 ± ± 0,28	233 ± ± 55,8	
k_b/k_0		887	936	

* / Значение этой константы скорости рассчитано по уравнению (12).

На примере взаимодействия м-хлоранилина с хлорангидридом показано, что константа скорости этого процесса не зависит от начальных концентраций реагентов (табл.2).

Взаимодействие ариламинов с п-фенилбензоилфторидом осло-

Т а б л и ц а 2.

Константы скорости k_0 (л/моль.сек) и k_b (л²/моль².сек) для некаталитического и катализируемого пиридином ацилирования м-хлоранилина п-фенилбензоилхлоридом (a и b в моль/л).

a	b	k_0	k_b
0,0025	0,005	0,00285	2,12
0,005	0,005	0,00272	1,92
0,0025	0,01	0,00286	2,21
0,01	0,0025	0,00246	1,61
$\bar{k}_0 = 0,00272 \pm 0,00018$ $\bar{k}_b = 1,97 \pm 0,28$			

жнялось заметным ацилированием фтористоводородной соли амина. Поэтому константа скорости в данном случае была определена из начальных скоростей:

$$k_0 = \frac{(dx/dt)_0}{a b} \quad (4)$$

Последние, в свою очередь, найдены путем разложения в степенной ряд зависимости выхода реакции от времени ее протекания [13]. Однако, как следует из табл. 3, величины $\frac{(dx/dt)_0}{a b}$ при ацилировании п-фенилбензоилфторидом существенно зависят от исходной концентрации ацилирующего агента. Это дало нам основание предположить, что здесь, как и при ацилировании бензилфторидом [13], наблюдается катализ реакции незначительными гидролитическими примесями п-фенилбензойной кислоты во фторангидриде. Воспользовавшись линейной зависимостью между значениями $\frac{(dx/dt)_0}{a b}$ и концентрацией фторангидрида (рис. I) мы нашли истинное значение константы скорости путем экстраполяции значений $\frac{(dx/dt)_0}{a b}$ к нулевой концентрации ацилирующего агента (табл. I, 3) [13].

Оказалось, что каталитическая активность пиридина зави-

Таблица 3.

Величины $(\frac{dx}{dt})_0/ab$ (л/моль.сек) при ацилировании п-анизи-
дина п-фенилбензоилфторидом (a и b в моль/л).

a	b	$\frac{(dx/dt)_0}{ab} \cdot 10^4$
0,005	0,01	0,856
0,01	0,02	1,95
0,02	0,04	2,21
0,04	0,08	5,57
0,08	0,08	9,89
$k_0 = 0,0000375 \pm 0,0000324$		

сит от природы ацилирующего агента. Так, из рис. 2-4 следует, что пиридин ускоряет взаимодействие ариламина с бром- и хлорангидридами, но в то же время замедляет ацилирование п-фенилбензоилфторидом (концентрация пиридина m_p в моль/л).

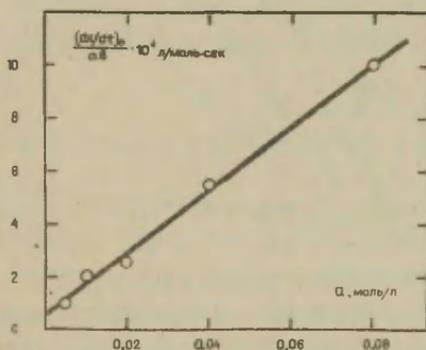


Рис. I. Зависимость $(\frac{dx}{dt})_0/ab$ от концентрации п-фенилбензоил-
фторида при ацилировании п-анизида.

В условиях катализа пиридином возможно образование его галоидгидрата с выделяющимся по (I) галоидводородом. Стехиометрия процесса ацилирования в этом случае будет определяться соотношением основностей и концентраций ариламина и пириди-

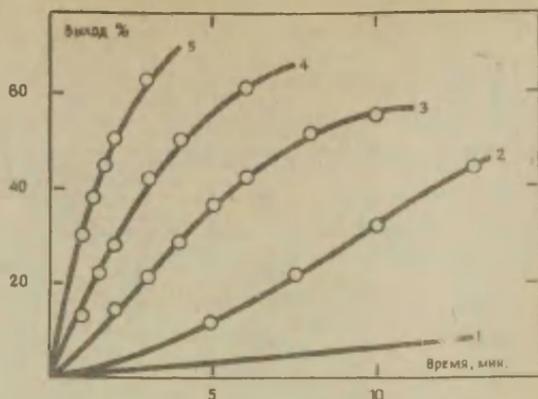


Рис.2. Влияние пиридина на ацилирование м-хлоранилина п-фенилбензоилбромидом. m_B соответственно равны: 0,0 (1); 0,001(2); 0,00312(3); 0,00625(4); 0,0125(5) моль/л, $a = \frac{b}{2} = 0,00125$ моль/л.

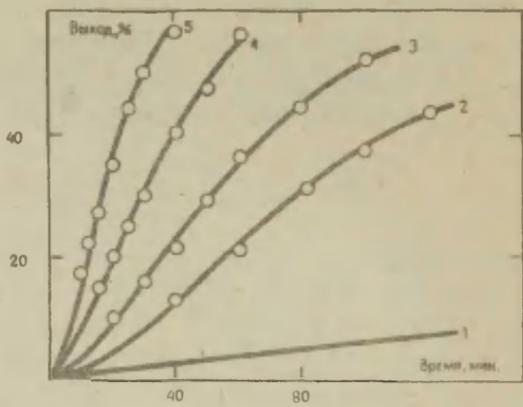


Рис.3. Влияние пиридина на ацилирование м-хлоранилина п-фенилбензоилхлоридом. m_B соответственно равны: 0,0 (1); 0,00312(2); 0,00625(3); 0,0125(4); 0,025(5) моль/л, $a = \frac{b}{2} = 0,0025$ моль/л.

на $[I]^{1/2}$. Экспериментально было установлено, что при ацилировании м-хлоранилина бром- и хлорангидридами галоидводород при любых концентрациях катализатора полностью им связывается, и стехиометрия процесса соответствует схеме (I). При ацилиро-

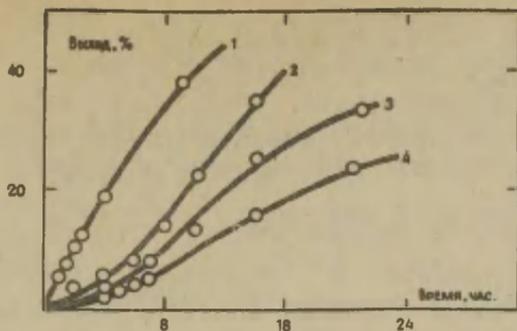


Рис. 4. Влияние пиридина на ацилирование *p*-анизидина *p*-Фенилбензоилфторидом. m_B соответственно равны: 0,0(1); 0,05(2); 0,1(3); 0,2(4) моль/л, $a = \frac{b}{2} = 0,02$ моль/л.

вании же *p*-анизидина фторангидридом наблюдалось лишь частичное связывание фтористого водорода пиридином, что вынудило нас определять константу скорости ацилирования, как и в некаталитических условиях, по начальным скоростям.

Ранее было показано [1,2,5,6], что в присутствии пиридина ацилирование ариламинов хлорангидридом бензойной кислоты протекает по трем потокам: некаталитическому и двум каталитическим, один из которых обусловлен действием пиридина, а второй - его хлористоводородной соли. Скорость реакции описывается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x)(b-x) + k_b(a-x)(b-x)m_B + k_c(a-x)(b-x)x \quad (5)$$

где k_b - константа скорости процесса, катализируемого пиридином, k_c - константа скорости автокаталитической реакции, обусловленной действием хлоргидрата пиридина. Ацилирование ариламинов галоидангидридами *p*-Фенилбензойной кислоты является также автокаталитическим процессом; о чем свидетельствует S - образность кинетических кривых на рис. 2-4, рост по ходу реакции вычисляемых по уравнению для реакций второго порядка констант скорости (в случае хлор- и бромангидрида) и их линейная зависимость от концентрации образовавшегося галоидгидрата пиридина.

В уравнении

$$\frac{dx/dt}{(a-x)(b-x)} = k_0 + k_b m_b + k_c x \quad (6)$$

полученном из (5), первые два члена правой части при неизменном m_b представляют собой постоянную величину:

$$k' = k_0 + k_b m_b \quad (7)$$

где константа скорости k' характеризует скорость ацилирования в присутствии пиридина без осложняющего влияния его галоидгидрата. Тогда:

$$\frac{dx/dt}{(a-x)(b-x)} = k' + k_c x \quad (8)$$

а при $t \rightarrow 0$ и $x \rightarrow 0$

$$\frac{dx/dt}{ab} = k' \quad (9)$$

Пользуясь описанным ранее интегральным методом [2,16] мы рассчитали для реакций хлорангидрида и бромангидрида, исходя из зависимости (8) константу скорости k' (см. табл.4). Одновременно вычисляемые величины k_c вследствие их сложности [2] представляют мало интереса и в работе не приводятся. Для каталитического ацилирования п-анизидина фторангидридом константа скорости k' определялась по (9) (см. табл. 4).

Из уравнения (7) следует, что между константой скорости k' и концентрацией катализатора m_b должна существовать линейная зависимость. Как видно из рис. 5, такая зависимость выполняется при ацилировании ариламинов бром- и хлорангидридами п-фенилбензойной кислоты. Это дало возможность, исходя из данных табл. 4, по уравнению (7) определить константу скорости k_b (см. табл. I), характеризующую каталитическую эффективность пиридина в данных реакциях. На примере реакции м-хлоранилина с п-фенилбензоилхлоридом было показано, что каталитическая активность пиридина не зависит от начальных концентраций ацилируемого и ацилирующего агентов (табл. 2).

Т а б л и ц а 4.

Константы скорости k' (л/моль.сек) при ацилировании арламинов п-фенилбензоилгалогенидами в присутствии пиридина (m_e в моль/л).

m_e	Бромангидрид	Хлорангидрид	Фторангидрид*
	м-хлоранилин		п-анизидин
0,000	0,263	0,00272	$2,21 \cdot 10^4$ **
0,00104	0,499	-	-
0,00312	0,915	0,0120	-
0,00625	1,73	0,0189	-
0,0125	4,32	0,0298	-
0,0250	-	0,0522	2,06 -"-
0,05	-	-	1,27 -"-
0,1	-	-	0,626 -"-
0,2	-	-	0,0919 -"-

* / Реакция проводилась при $a = \frac{b}{2} = 0,02$ моль/л.

**/ Эта величина $\frac{(dx/dt)}{ab}$ взята из табл. 3.

При ацилировании арламинов фторангидридом константа скорости k' уменьшается с увеличением концентрации пиридина (табл. 4) и зависимость (7), естественно, не выполняется (рис. 6). Таким образом, здесь, как и при ацилировании ангидридами карбоновых кислот [4], пиридин оказывает не ускоряющее, а замедляющее действие на реакцию. Как отмечалось выше, изучаемая реакция в некаталитических условиях была осложнена значительным положительным катализом небольших примесей п-фенилбензойной кислоты в исходном фторангидриде. Это обстоятельство должно ослаблять наблюдаемый эффект замедляющего действия пиридина. С увеличением концентрации пиридина в реакционной смеси положительный катализ карбоновой кислотой существенно подавляется замедляющим действием пиридина, и константа скорости k' может стать даже меньше, чем k_0 (ср. опыт при $m_e = 0,2$ из табл. 4 с

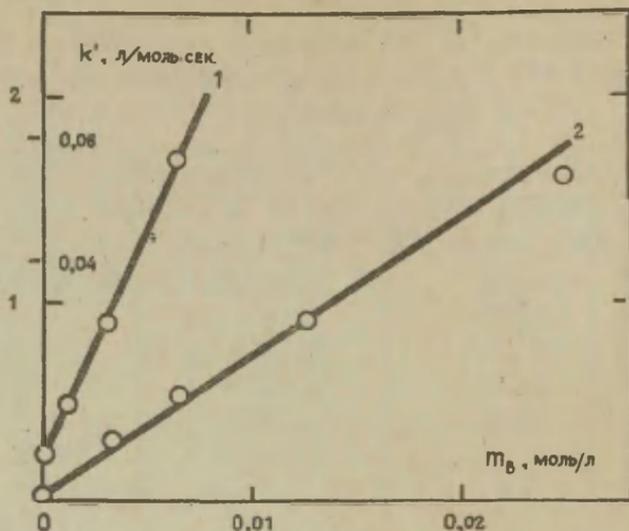


Рис.5. Зависимость констант скорости k' от концентрации пиридина m_B при ацилировании *m*-хлоранилина *p*-фенилбензоилбромидом (1, левая шкала по оси ординат) и *p*-фенилбензоилхлоридом (2, правая шкала).

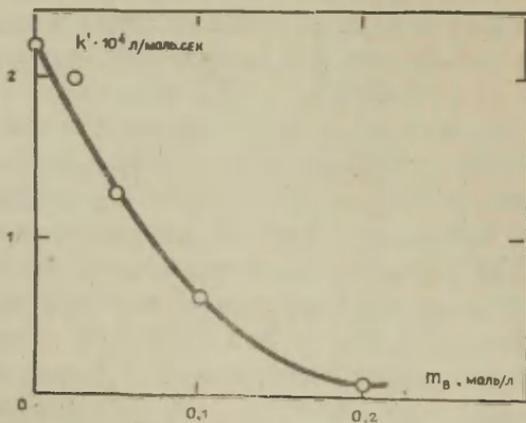
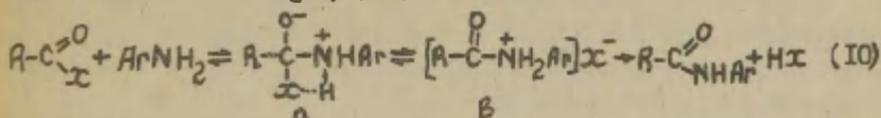


Рис.6. Зависимость констант скорости k' от концентрации пиридина m_B при ацилировании *p*-анизидина *p*-фенилбензоилфторидом, $a = \frac{b}{2} = 0,02$ моль/л.

соответствующей k_0 из табл. I).

Различное действие пиридина при ацилировании бром- и хлорангидридами с одной стороны, и фторангидридом, с другой, можно понять, рассмотрев механизмы некаталитической и каталитической реакций. Для некаталитического процесса предложен следующий механизм [13,17,18]:



Согласно (10) из исходных реагентов образуется промежуточный продукт А, с распределением зарядов, близким к указанному в [19]. Затем следует отщепление уходящей группы X (лимитирующая стадия). Последнему, по-видимому, способствует распад А через циклический переходный комплекс с внутримолекулярной водородной связью [20]. В конечной быстрой стадии происходит быстрый отрыв протона с образованием продуктов реакции (ср. с [21]).

Полученные нами данные по ацилированию ариламинов в некаталитических условиях (табл. I) свидетельствуют о существенной зависимости реакционной способности галоидангидридов от свойств уходящей группы. Так, изменение константы скорости реакции п-анизида с галоидангидридами в ряду I , Br^- , Cl^- , F^- производных составляет семь порядков. Таким образом, и наблюдаемый порядок реакционной способности различных галоидангидридов, и высокая чувствительность скорости реакции к изменению природы уходящей группы свидетельствуют о том, что разрыв связи C-X происходит в стадии, определяющей наблюдаемую скорость ацилирования. Следовательно, превращение промежуточного продукта А в В происходит либо в обратимой, либо в медленной стадии. Однозначно сделать выбор на основе полученных данных невозможно.

Зависимость реакционной способности галоидангидридов (k_x) от электронных свойств (σ_x) уходящей группы X (некаталитический процесс) может быть представлена уравнением [15]:

$$\lg k_x = \lg k + \rho \sigma \quad (11)$$

где δ - чувствительность реакционной серии к данному эффекту, k - константа скорости стандартной реакции. Как следует из рис. 7, зависимость (II) в нашем случае выполняется удовлетворительно и имеет вид

$$\lg k_x = -4,38 + 1,19 \tau \quad (I2)$$

С коэффициентом корреляции $r = 0,999$ и среднеквадратичным отклонением [22] $S = 0,19$. Величина γ , равная здесь $+1,19$, близка к таковой для аналогичной реакции бензоил-галогенидов (составляет $+1$) [23].

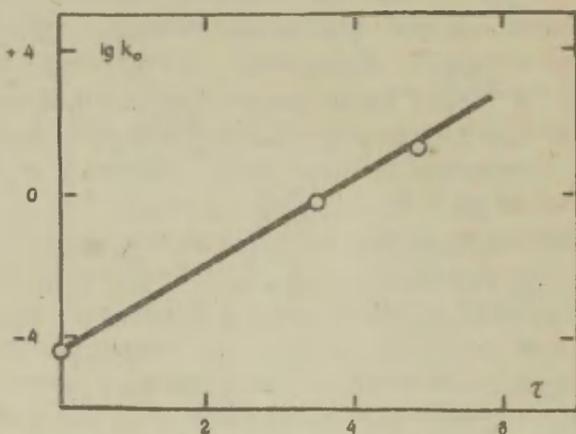
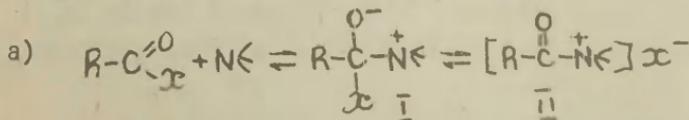


Рис. 7. Корреляция некаталитических констант скорости ($\lg k_0$) и τ -постоянных при ацилировании п-анисидина фтор-, хлор- и бром- п-фенилбензоилгалогенидами.

Для объяснения каталитического влияния третичных аминов на реакцию ацилирования ариламинов бензоилхлоридом был предложен механизм [2,6] с участием каталитически активного ациламмониевого катиона II :



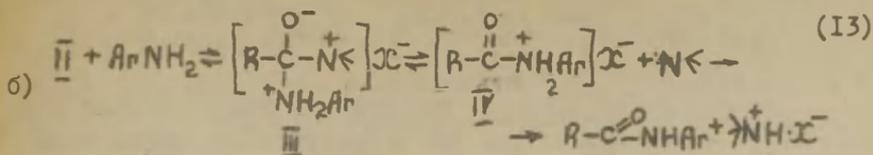
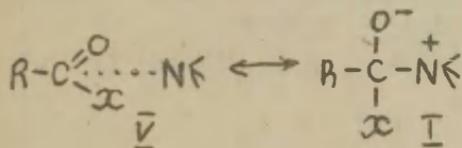


Схема (13) включает в себя ряд обратимых стадий с последовательным образованием промежуточных продуктов $\bar{\text{I}}-\bar{\text{IV}}$ и необратимый отрыв протона в быстрой стадии, ведущей к продуктам реакции. Так как разрыв связи C-X при переходе от $\bar{\text{I}}$ к $\bar{\text{II}}$ в (13а) происходит в обратимой стадии, то это, следовательно, должно существенно влиять на наблюдаемую константу скорости каталитического потока. Действительно, из табл. I видно, что замена в галоидангидриде п-фенилбензойной кислоты брома на хлор существенно уменьшает константу скорости k_b . При этом снижается и каталитическая активность пиридина, характеризуемая отношением констант скорости k_b/k_0 . И далее, как уже отмечалось, при использовании в качестве ацилирующего агента фторангидрида пиридин уже не ускоряет ацилирование, а существенно его замедляет.

Порядок изменения величин k_b противоположен тому, который наблюдался в случае катализа карбоновыми кислотами [24], где имело место возрастание силы действия катализатора в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Последнее объяснено способностью ацилирующего агента образовывать водородные связи в переходном состоянии.

Двойственный характер влияния пиридина на скорость ацилирования различными галоидангидридами можно объяснить его различным взаимодействием с ацилирующими агентами. Либо это взаимодействие заканчивается вытеснением уходящей группы X из галоидангидрида карбоновой кислоты и образованием более реакционного промежуточного продукта $\bar{\text{II}}$ (что ведет к положительному катализу), либо оно приводит к образованию промежуточного комплекса типа $\bar{\text{I}}$ (или $\bar{\text{V}}$)



обладающего в сравнении с исходным ацилирующим агентом пониженной реакционной способностью (блокирование электрофильного реакционного центра [4]).

Пониженную реакционную способность фторангидрида можно было бы объяснить и тем, что в присутствии следов воды и пиридина возможно его превращение в соответствующий ангидрид (ср. [12]). Однако, как нами установлено, указанный ангидрид обладает значительно более высокой ацилирующей способностью, чем фторангидрид, что исключает последнюю гипотезу.

Исходя из подобия механизма некаталитического ацилирования (IO) и стадии (I3a) каталитического процесса, можно было бы ожидать, что в первом случае, если $X = F$, реакция должна прерваться на стадии промежуточного продукта А по той же причине, которая препятствует течению каталитического процесса с участием фторангидрида, так как основности панизидина и пиридина равны. Однако то, что некаталитическое ацилирование все же происходит, можно объяснить наличием водородной связи в А между атомами фтора и водорода, способствующей отрыву уходящей группы X .

Л И Т Е Р А Т У Р А .

1. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, Укр.хим.х., 31, 67(1965).
2. Л.М.Литвиненко, Е.С.Рудаков, А.И.Кириченко, Кинетика и катализ, 3, 65I(1962).
3. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, Труды по проблемам корреляционных уравнений в органической химии, изд. Тарт. унта, 1962, т.1, стр.151.
4. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, ДАН, 176, 97(1967).
5. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, В.Д.Берестецкая, И.В.Шпанько, ХОРХ, 4, 458(1968).
6. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, А.С.Савченко, Реакц.спообн.орг.соед., 5, вып.1(15), 90(1968).
7. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова. Н.И.Пилык, Укр.хим.х., 25, 8I(1959).

8. Л.М.Литвиненко, В.А.Савелова, *ЖОХ*, 36, 1524(1966).
9. М.М.Дашевский, Е.М.Шамис, *Укр.хим.ж.*, 30, 938(1964).
10. *Препаративная органическая химия*, Госхимиздат, М., 1959, стр.422. *Словарь органических соединений*, ИЛ., М., 1949, т.1, стр.1022.
11. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, *Укр.хим.ж.*, 27, 487 (1961).
12. *Синтез органических препаратов*, М., ИЛ., сб.4, 1953, стр.60.
13. Г.В.Семенюк, Н.М.Олейник, Л.М.Литвиненко, *Реакц.способн.орг.соед.*, 4, вып.4(14), 760(1967).
14. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, *Математические методы в химической технике*, Госхимиздат, Л., 1960, стр.488.
15. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, *Реакц.способн.орг.соед.*, 2, вып.2(4), 44(1965).
16. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.И.Токарев, *Кинетика и катализ*, 6, 510(1965).
17. Л.М.Литвиненко, *Укр.хим.ж.*, 30, 317(1964).
18. Д.Баннет, *Теоретическая органическая химия*, ИЛ., М., 1963, стр.181.
19. Л.М.Литвиненко, В.А.Савелова, *Реакц.способн.орг.соед.*, 5, вып.3, 862(1968).
20. А.Ф.Попов, Н.М.Олейник, Л.М.Литвиненко, *Реакц.способн.орг.соед.*, 3, вып.1(7), 11(1966).
21. J. Elliott, S. Mason, *Chem. and Ind.*, 488(1959); D. Denney, M. Greenbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3701(1957).
22. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, *Математические методы в химической технике*, Госхимиздат, Л., 1960, стр.501.
23. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, А.М.Боровенский, *Реакц.способн.орг.соед.*, 3, вып.2(8), 93(1966).
24. Л.М.Литвиненко, Г.В.Семенюк, Н.М.Олейник, *ДАН*, 176, 1007(1967).

The Kinetics of Pyridine Catalyzed Acylation
of Arylamines with p-Phenyl Acid Halides

L.M. Litvinenko, A.I. Kiritchenko,
A.S. Sabchenko, L.Ya. Galushko

Donetsk State University

Received October 18, 1969.

S u m m a r y

The influence of pyridine on the rate of acylation reactions of m-chloroaniline and p-anizidine with bromo-, chloro-, and fluoro-anhydrides of p-phenylbenzoic acids in benzene at 25°C has been investigated. Obtained rate constant of non-catalytic (K_0) and catalytic (K_B) reactions are listed in Table 1. Pyridine has been found to accelerate the acylation of acylamines with bromo- and chloro-anhydrides, and to decelerate that with fluoroanhydrides (see Table 4). Rate constants of non-catalytic acylation of p-anizidine have been found in linear correlation with τ -constants characterizing the leaving group X in RCOX. Obtained γ -value (= 1.19) proves to be near to that of analogous reactions of benzoyl halides (~ 1). An Examination of the mechanisms of non-catalytic and catalytic reactions shows that the leaving of the halide group of the acylating agent occurs in the rate-controlling step.

ХИНИНДИНЫ. IX^х). ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРОТОНИРОВАНИЯ
3-АЦИЛЗАМЕЩЕННЫХ 4-МЕТИЛ-1,2-ДИГИДРО-4Н- β -ХИНИН-
ДИНА

Л.Е.Холодов, И.Ф.Тищенко, И.В.Персианова,
В.Г.Яшунский

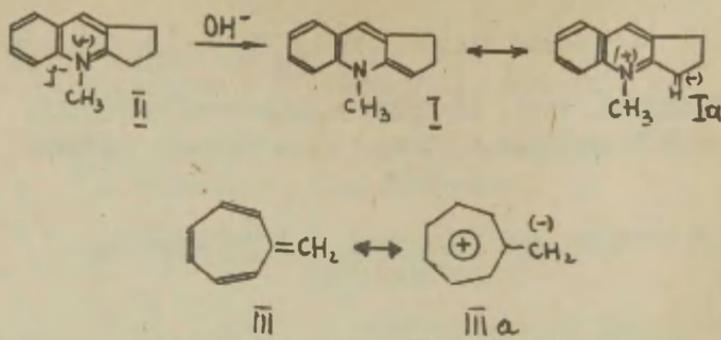
Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацев-
тический институт им.С.Орджоникидзе (г.Москва)

Поступила 2 ноября 1969г.

С помощью ИК- и УФ-спектров показано, что протони-
рование 3-ацил-1,2-дигидро-4Н- β -хининдинов (I_{а-е}) про-
текает в основном по C₍₃₎-атому. Потенциометрическим
титрованием для I_{а-е} в 80%-ном спирте определены вели-
чины рK_а, а в нитрометане - величины рK_а относительно
рK_а для дифенилгуанидина. С помощью УФ-спектров произ-
ведена оценка положения кето-енольного равновесия для
катиона N-метил-3-бензоил- β -хининдания (IX_а), рK_T=2,7.
Показано, что и в 80%-ном спирте и в нитрометане вели-
чины рK_а I_{УБ-е} коррелируются с σ^0 -константами замести-
телей, причем для этих растворителей ρ^0 почти равны.

4-Метил-1,2-дигидро-4Н- β -хининдин (I) образуется при
действии щелочи на йодметилат β -хининдина (II)^{1,2,3}. В
соединении I в центральном кольце имеются семь 2р электро-
нов и для осуществления ароматического секстета в этом коль-
це один электрон в определенной мере "выталкивается" на
C₍₃₎-атом (I \leftrightarrow I_а, ср. с гептафульвеном, III \leftrightarrow III_а)

х) "Хининдины. УШ" см. I



Ранее нам удалось провести ацетилирование по этому атому и получить ряд 3-ацильных производных 1Уа-е⁴). В отличие от исходного (I) 3-ацилзамещенные (1У) устойчивые кристаллические соединения, что следует объяснить стабилизацией 1У за счет резонанса (1У ↔ У ↔ У1).

Такое распределение электронной плотности подтверждается данными ИК-спектроскопии. В кетонах 1Уа-е частота поглощения карбонильной группы снижается до 1500–1520 см⁻¹ (в кристаллах), в то время как в йодметилатах (УП) наблюдается «нормальная» карбонильная частота около 1690 см⁻¹.

Дипольный момент 3-бензоил-4-метил-1,2-дигидро-4Н-β-хиинидина (1Уа) оказался не очень большим ($\mu = 3,32 \text{ D}$ (в бензоле)). По-видимому, в неполярном растворителе, бензоле, вклад биполярных структур, естественно меньше, чем в полярных растворителях в воде, спирте, нитрометане, или в кристаллах.

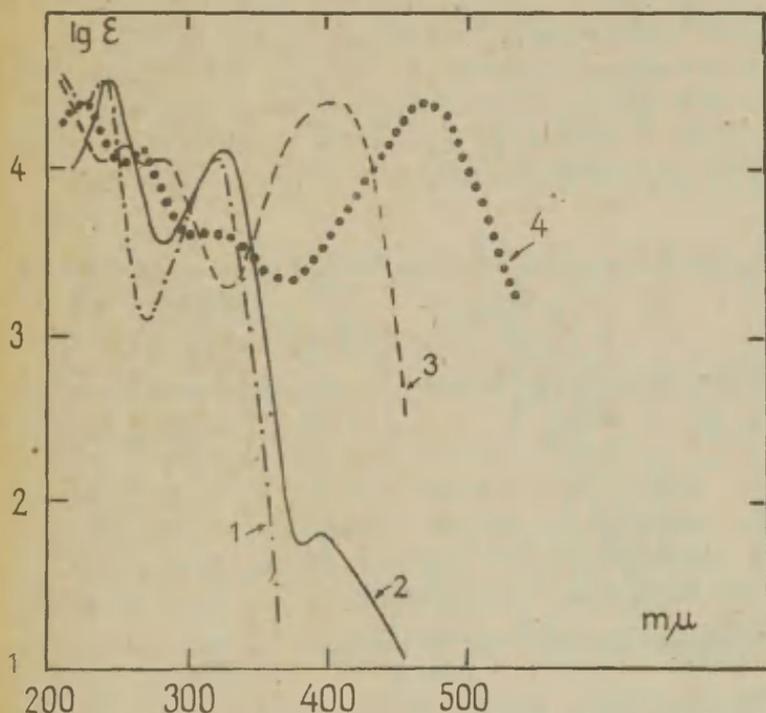
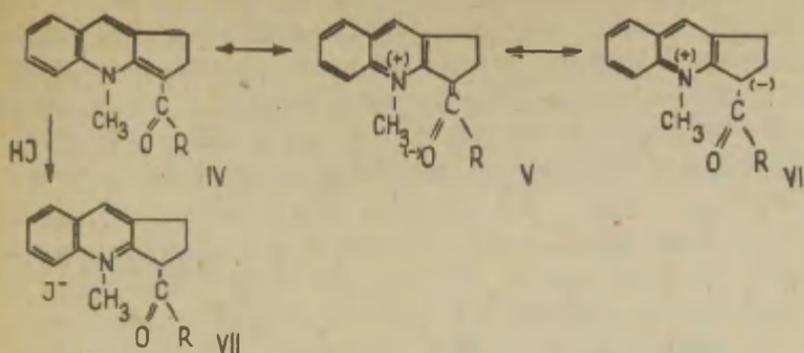
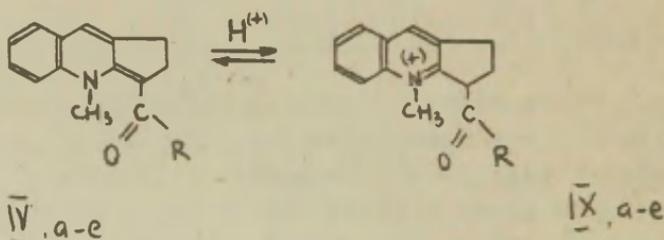


Рис. I. УФ спектры:

1. Йодметилат β-хининдана
 2. катион N-метил-3-бензоил-β-хининдана (IVб+HCl → IXб),
 3. катион 3-бензилден-β-хининдана (X),
 4. 3-бензоил-4-метил-1,2-дигидро-4H-β-хининдан (IVб)
- 1, 2, 3-в 0,2н. HCl, 80%-ный C₂H₅OH, 4-в C₂H₅OH

Для подтверждения сопряжения, описываемого структурами $IУ \leftrightarrow У \leftrightarrow УI$, нами были измерены константы ионизации кетонов $IУa-e$ (см. табл. 1). Оказалось, что эти кетоны весьма сильные основания - в 80%-ном водном опирте величины pK_a находятся в интервале 5,62 - 7,00 и в значительной мере зависят от заместителя (R).

Таблица 1



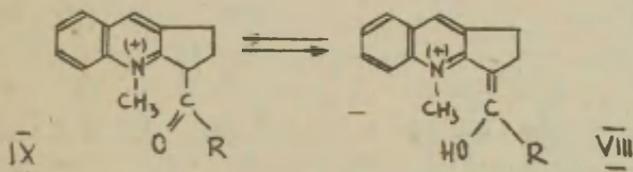
$IУ$	R	σ^o	pK_a 80%-ном опирте	ΔpK_a^{xx} в нитро- метане	$\nu_{CO}, \text{см}^{-1}$ $IУ$
а	CH_3		6,37	0,69	1525
б	C_6H_5	0,00	6,15 ^{xx)}	1,08	1500
в	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	-0,15	6,35	0,72	1518
г	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	+0,27	5,62	1,47	1510
д	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	-0,13	7,00	0,18	1515
е	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	+0,82	5,01	2,11	1520

x) Относительно pK_a дифенилгуанидина.

xx) В 50%-ном опирте $pK_a = 6,75$.

Представляло интерес определить место протонирования в кетонах IУ. Выделенная препаративно при действии на IУа йодистого водорода кристаллическая соль является, судя по данным ИК- и УФ-спектров, йодметилатом 3-бензоил- β -хиинидана, УП, R = C₆H₅ (УПа): ν CO 1689 см⁻¹; УФ-спектр катиона УПа (IX) аналогичен спектру йодметилата β -хиинидана (П), тогда как спектр основания (IУа) очень сильно отличается от спектра β -хиинидана (см. рис.1). Таким образом, и в растворе, и в твердом состоянии соли кетонов являются продуктами присоединения протона к С(3)-атому.

Поскольку отроение кетона IУ можно представить в виде енолбетaina (У), то возможно, как это имеет место и для других енолят-анионов⁵⁾, протонизация проходит по атому кислорода с образованием енола (УШ), который может равновесно превращаться в кетон (IX).



Однако на УФ-спектре IУа, снятом сразу же после добавления половины эквивалента кислоты (время съемки менее двух минут), имеются лишь полосы исходного основания (IУа) и кетона (IXа). Кроме того, величины pK_a , полученные при прямом и обратном титровании кетона IУа оказались равными между собой. Все это свидетельствует о том, что концентрация енола УШ в этих условиях очень мала, что связано, по-видимому, со сравнительно большой скоростью его превращения в условиях опыта в кетон IXа.

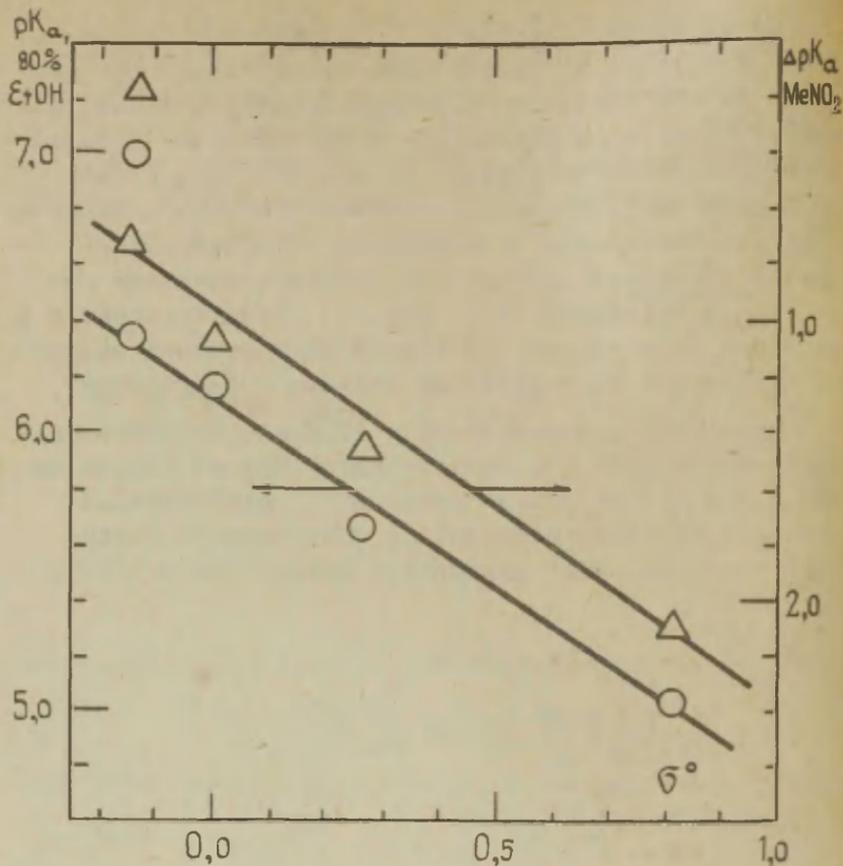


Рис.2.

Зависимость величин pK_a (в 80%-ном спирте, O) и ΔpK_a (в нитрометане, Δ) кетонов IУб-е от констант σ^0 .

Так как прототропная перегруппировка УШ \rightleftharpoons IX, по всей вероятности, может протекать только через IY: о отрывом протона от O (равновесие УШ \rightleftharpoons IY + H⁺) и далее о присоединением протона по С (равновесие IY + H⁺ \rightleftharpoons IX), поэтому константа этого таутомерного равновесия (K_T) должна определяться отношением основности IY по С- и по O-атомам, т.е. кислотности УШ и IX:

$$K_T = \frac{K_a^{УШ}}{K_a^{IX}}; \text{p}K_T = \text{p}K_a^{IX} - \text{p}K_a^{УШ}$$

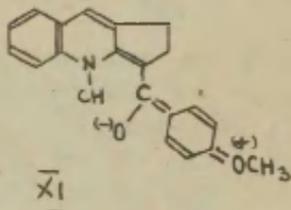
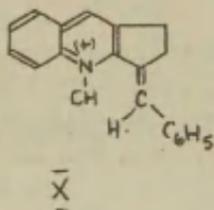
Следовательно, для количественной оценки соотношения между O- и С-протонированием кетона IY необходимо оценить положение кето-енольного равновесия протонированной формы (УШ \rightleftharpoons IX). На УФ-спектре (см. рис. 1) IYa в 0,2н. HCl наблюдается слабый ($\epsilon = 60$) максимум при 395 м μ , который можно было отнести к поглощению енола УШа. Если за модель принять катион β -бензгидриден- β -хлоридания (X), имеющий в этой области спектра поглощение при $\lambda_{\text{max}} = 404 \text{ м}\mu$, $\epsilon = 27.000$, то содержание енольной формы (УШа) можно оценить примерно в 0,2%, т.е. $\text{p}K_T \approx 2,7$, следовательно, $\text{p}K_a$ (IX) должно быть почти на три лог. единицы больше $\text{p}K_a$ (УШ), т.е. основность кетона IYa по С примерно на три порядка больше основности IYa по O.

На основании вышесказанного можно считать, что определяемая на опыте величина $\text{p}K_a$ кетонов IY является по существу константой равновесия процесса IY + H⁺ \rightleftharpoons IX, т.е. процесса протонирования IY по С(3)-атому.

Представляло интерес количественно оценить влияние заместителя (R) в β -ацильной группе (COR) на основность кетонов IY. В ряду β -бензоильных производных IYб-е наблюдается (см. рис. 2) удовлетворительная корреляция σ^0 -константами:

80%-ный спирт - $\text{p}K_a = 6,11 - 1,39\sigma^0, \gamma = 0,981; \delta = 0,073$ (1),
 нитробензол - $\text{p}K_a = 1,02 + 1,385\sigma^0, \gamma = 0,991; \delta = 0,084$ (2),

И в том и в другом растворителе не укладываются на прямую точки для *p*-метоксизамещенного (IУд) - IУд значительно острее (~ на 0,75 м.е.), чем можно было ожидать в соответствии с вышеприведенными уравнениями. Это, по-видимому, связано с тем, что протонированная форма (IУд) этого соединения стабилизирована сопряжением карбонила с пара-метокси группой, в то время как в основании IУд карбонил сопрягается в основном с электронами азота (IУ ↔ У).



Обращает на себя внимание тот факт, что величина pK_a для 3-ацетил- и 3-толуилпроизводных (IУа и IУв) практически равны между собой и в водном спирте, и в нитрометане (см. табл.). Если бы R оказывал на основность IУ только индукционное влияние, то основность IУв должна быть ниже основности IУа - *p*-толуил ($\sigma^+ = 0,60$; $\sigma^0 = 0,45$) по сравнению с метилом ($\sigma^* = 0,00$) является электроноакцептором. Повышение величины pK_a IУв до уровня pK_a IУа также свидетельствует об увеличении степени сопряжения между C=O-связью и бензольным кольцом в катионах бензоилпроизводных (IУб-е).

Следует отметить большое сходство во влиянии заместителей в обоих растворителях - 80%-ном спирте и нитрометане. Величины pK_a и ΔpK_a для всех 6 соединений (IУа-е) хорошо коррелируют между собой при этом угол наклона линии регрессии близок к 1.

$$pK_a = 7,15 + 1,02 \Delta pK_a \quad (r = 0,992, \beta = 0,069).$$

Это и определяет почти одинаковые величины ϵ^0 в уравнениях (1) и (2), одинаковые отклонения для п-метоксизамещенного (IУд).

Экспериментальная часть

Кетоны IУа-е получены по 4), контроль за чистотой IУ проводился по ТСХ, т.пл. и элементарному анализу.

ИК-спектры снимались на регистрирующем двухлучевом спектрофотометре ЧР-10 (ГДР).

УФ-спектры регистрировались на спектрофотометре Hitachi (Япония).

Константы основности определялись потенциометрическим титрованием 0,1н. раствором соляной кислоты $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов IУа-е при 25° в 80%-ном этиловом спирте и 0,1н. HCl_4 в нитрометане, потенциометр ЛПУ-01 стеклянным и водным каломельным электродами. Для 80%-ного спирта расчет pK_a проводился обычным способом 6) по 8 точкам, соответствующим 10-80% нейтрализации. Для нитрометана расчет pK_a проводился графическим методом, приводится величина $\text{pK}_a = \text{pK}_{a, \text{ДФГ}}^I - \text{pK}_a^I$, где $\text{pK}_{a, \text{ДФГ}}^I$ определялось ежедневно титрованием дифенилгуанидина в начале и конце каждой серии определений. В нитрометане величина ΔpK_a , в отличие от pK_a^I , постоянна в пределах 0,05 ед. pK_a^I 7).

Дипольный момент определяется по методу разбавленных растворов в бензоле при 25°. Диэлектрическая проницаемость растворов измерялась на диэлькометре ДД-1 с фиксированной частотой порядка 1 мгц; в той же пробе, одновременно с помощью торзионных весов определялась плотность. Экстраполяция молекулярной поляризации проводили по методу Гедестранда 8). Электронная поляризация принималась равной молекулярной рефракции, рассчитанной по аддитивной схеме для ν -линии натрия. Атомную поляризацию не учитывали.

Л и т е р а т у р а

1. L.E.Kholodov, I.F.Tishchenkova, V.G.Yashunskii, Tetrahedron Letters, в печати.
2. W.Treibs, G.Kempter, Chem.Ber., 92, 601 (1959).
3. И.Ф.Тищенкова, Л.Е.Холодов, В.Г.Яшунский. Хим-фарм.ж., № 12, 7 (1968).
4. И.Ф.Тищенкова, Л.Е.Холодов, В.Г.Яшунский, ХГС, в печати.
5. Ж.Матье, А.Алле "Принципы органического синтеза", М., 1962, стр.355.
6. А.Альберт, Е.Сергент "Константы ионизации кислот и оснований" М.Л. 1964 г., стр.30-38.
7. C.A.Streuly, Analys. Chem., 31, 1952 (1959).
8. G.Höderstrand, Z.Phys.Chem., 82, 429 (1929).

Quinindines IX. Investigation of Protonation
of 3-Acyl-Substituted 4-Methyl-1,2-dihydro-
-4H- β -quinindine

L.E.Kholodov, I.F.Tishchenkova, I.V.Prsianov
V.G.Yashunsky

All-Union S.Ordjonikidze Chemical Pharmaceutical
Scientific Research Institute, Moscow

Received November 2, 1969

S u m m a r y

By means of IR- and UV-spectra it has been shown that the protonation of 3-acyl-1,2-dihydro-4H- β -quinindines (IVa - e) occurs at C₍₃₎ atom. The pK_a values for IVa - e in 80% ethanol as well as Δ pK_a values with respect to pK_a values of diphenylguanidine in nitromethane have been determined using the potentiometric titration. The tautomerization constant pK_T = 2.7 for the cation of N-methyl-3-benzoyl- β -quinindanium (IXa) has been estimated by means of UV-spectra. In case of 80% ethanol and nitromethane a linear correlation between the pK_a values of IV - e and σ^+ -constants of the substituents (ρ^+ values being almost equal) has been found. A competitive conjugation between O=O group and the substituents in 3-COR-derivatives has been observed.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТЕРИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ТАФТА ДЛЯ ХА-
РАКТЕРИСТИКИ НУКЛЕОФИЛЬНОСТИ АМИНОВ.

С.В. Богатков, А.Ф. Попов, Л.М. Литвиненко.

Московский институт тонкой химической технологии им.
М.В. Ломоносова,Донецкое отделение физико-органической химии института
физической химии им. Л.В. Писаржевского АН УССР.

Поступило 7 ноября 1969 г.

Влияние структуры алифатических аминов на их нуклеофильную реакционную способность может быть количественно описано при помощи уравнения Тафта, если для характеристики стерических препятствий в амине $R_1R_2R_3N$ использовать E_s для заместителя $R_1R_2R_3C-$ (принцип изостерности). На примере 20 реакционных серий показана плодотворность этого приема и вычислены некоторые новые константы E_s .

Количественная характеристика нуклеофильных свойств аминов, проявляющихся как в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения [1-4], так и в процессах, где амины выступают в роли нуклеофильных катализаторов [5-7], представляет значительные трудности. Известно [1,3,5,8], что реакционная способность аминов в подобного рода процессах не коррелируется с их основностью и не описывается простым уравнением Тафта типа (I). Это связано со значительной ролью

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sum \sigma^* \quad (I)$$

стерических факторов в указанных процессах. С другой стороны [3,5,8], неаддитивность пространственного влияния заместителей, соединенных с атомом азота, не позволяет использовать непосредственно расширенное уравнение:

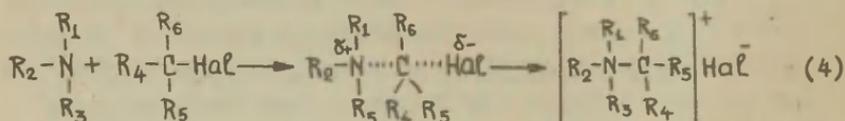
$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sum \sigma^* + \delta E_s \quad (2)$$

Лишь в редких случаях, например, при ацилировании аминов $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ уксусным ангидридом [9], при взаимодействии первичных алифатических аминов RNH_2 с 2,4-динитробензолсульфохлоридом [8] и в некоторых других [10,11], наблюдается корреляция между $\lg k$ и E_s . Однако, такие зависимости применимы лишь к довольно малому числу структурно-родственных аминов — первичных [8], вторичных [9], третичных бис-аминоспиртов [10]. В случае комплексообразования аминов с фенолом использованные $\sum E_s$ приводит к распаду корреляции на три линии — для первичных, вторичных и третичных аминов соответственно [11]. Попытка расширения круга коррелируемых аминов за счет вовлечения объектов с большим разнообразием структурных фрагментов и создания общей корреляции обычно не приводит к успеху [8] из-за отмеченной выше неаддитивности стерического влияния заместителей. Это побудило Холла [1], используя уравнение Свена-Скотта [12], разработать шкалу нуклеофильности Π для алифатических аминов. Предложен и ряд других шкал нуклеофильности, например, величины S_x [13] или ζ [14]. Но узко эмпирический характер таких величин значительно ограничивает возможности их применения.

В связи со всем сказанным выше большой интерес представляет нахождение связи нуклеофильной реакционной способности алифатических аминов с универсальными константами Тафта: σ^* и E_s (или E_s^0). Такая возможность открывается при использовании представления об изостерности амина $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$ и алкильного радикала $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}^-$. Это положение, выдвинутое Брауном [4] и использованное для анализа некоторых частных примеров Тафтом [15] и В.А.Пальмом [16], основано на близости атомных радиусов С и N (0.77 и 0.73 Å соответственно), а также валентных углов С-С-С и С-N-С ($109^{\circ}28'$ и $111\text{--}113^{\circ}$) [17]. Оно позволяет применить для характеристики пространственного влияния амина $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$ величину E_N (или E_N^0), равную E_s (или E_s^0) для заместителя $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}^-$. Тогда уравнение, описывающее реакционную способность аминов, будет иметь вид:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sum \sigma^* + \delta E_N \quad (3)$$

Уравнение (3) должно быть пригодным именно для описания нуклеофильной реакционной способности аминов, что вытекает из следующего. Рассмотрим в качестве модельного процесса, характеризующего нуклеофильные свойства аминов, реакцию Менжутина, которая в общем виде показана на схеме:



В соответствии с (4) при переходе из исходного состояния в активированное валентные углы у атома азота должны измениться незначительно. В то же время при электрофильном атоме углерода в алкилгалогениде имеет место существенное изменение валентных углов. В таком случае фрагмент $R_1R_2R_3N^{\delta+}$ в переходном состоянии можно рассматривать как заместитель, стерическое влияние которого должно быть аналогично эффекту углеводородного радикала $R_1R_2R_3C^-$. Подобного рода рассуждения можно применить и для других реакций, где амин выступает в качестве нуклеофильных реагентов.

Применимость уравнения (3) для описания влияния структуры алифатических аминов на их нуклеофильную реакционную способность проверена нами на ряде реакционных серий. Как видно из табл. I, где приведены параметры соответствующих корреляций, указанное уравнение в большинстве случаев выполняется достаточно хорошо. Иногда (серии № 4, 6, 10-13) одна-две точки несколько отклоняются от корреляции, что, по-видимому, связано с экспериментальными ошибками в измерении констант или с неточными значениями E_a (последнее, в частности, может относиться к трет. $C_4H_9NH_2$ и $C_6H_5CH_2NH_2$). При исключении указанных точек параметры корреляции, как видно из табл. I, значительно улучшаются.

Необходимо отметить, что реакционная способность некоторых аминов (аминоспирты, морфолин, аллиламины) не подчиняется уравнению (3). По-видимому, это связано с наложением

Таблица I.

Параметры корреляции реакционной способности алифатических аминов по уравнению (3).

№ п/п	реагент ^{а)}	Условия	№ ^{б)}	При использовании E_N					При использовании E_N^0				
				$\lg k_0$	ρ^*	δ_N	s	R	$\lg k_0$	ρ^*	δ	s	R
I	C_2H_5I	ацетон, 35°, [2]	7	-0.55± ±0.18	-2.28± ±0.19	1.06± ±0.07	0.08	0.995	-0.29± ±0.25	-2.95± ±0.25	1.15± ±0.08	0.09	0.993
2	CH_3I	CH_3OH , 30°, [3]	9	-1.06± ±0.22	-2.21± ±0.21	0.67± ±0.09	0.15	0.977	-0.62± ±0.29	-2.51± ±0.26	0.70± ±0.10	0.16	0.975
3	CH_3I	бензол, 30°, [3]	10	-0.96± ±0.28	-2.27± ±0.25	0.61± ±0.11	0.20	0.970	-0.62± ±0.38	-2.49± ±0.32	0.62± ±0.13	0.22	0.965
4	2,4-ДНБСХ	бензол, 25°, [8]	10	2.99± ±0.54	-3.94± ±0.54	1.83± ±0.24	0.32	0.947	3.70± ±0.78	-4.33± ±0.72	1.77± ±0.29	0.39	0.920
4а	Тот же ^{в)}	- " -	8	3.82± ±0.40	-4.89± ±0.44	2.13± ±0.17	0.19	0.984	5.10± ±0.25	-5.79± ±0.29	2.21± ±0.10	0.22	0.978
5	Тот же ^{г)}	- " -	6	5.25± ±0.44	-2.69± ±0.41	3.51± ±0.46	0.13	0.983	5.95± ±0.49	-2.69± ±0.41	3.51± ±0.46	0.13	0.983
6	$(CH_3)_3B^д)$	в парах 100°, [4]	10	5.21± ±0.61	-2.44± ±0.61	2.71± ±0.28	0.39	0.970	7.26± ±0.79	-4.04± ±0.74	2.93± ±0.30	0.39	0.972
6а	Тот же ^{е)}	- " -	9	5.39± ±0.30	-2.47± ±0.30	3.07± ±0.15	0.19	0.992	7.72± ±0.29	-4.27± ±0.27	3.32± ±0.12	0.14	0.996
7	CH_3CH-CH_2 O	вода, 20°, [1]	7	-1.00± ±0.17	-2.15± ±0.16	0.99± ±0.07	0.13	0.983	-0.36± ±0.23	-2.62± ±0.20	1.02± ±0.07	0.14	0.983
8	CH_2-CH_2 O	вода, 20°, [1]	6	-0.94± ±0.38	-2.32± ±0.33	0.89± ±0.21	0.21	0.979	-0.30± ±0.55	-2.69± ±0.45	0.91± ±0.24	0.23	0.972

Таблица I (продолжение)

№ п/п	Реагент	Условия	N	При использовании E_N					При использовании E_N^0				
				$\lg k_0$	ρ^*	δ_N	ξ	R	$\lg k_0$	ρ^*	δ	ξ	R
9	Изоциано- вая к-та	вода, 60°, [I]	7	5.76± ±0.39	-2.57± ±0.35	0.84± ±0.17	0.22	0.966	6.29± ±0.51	-2.94± ±0.43	0.89± ±0.18	0.23	0.962
10	2,4-ДНХБ	C ₂ H ₅ OH, 25°, [I]	15	0.64± ±0.43	-3.34± ±0.45	1.74± ±0.18	0.39	0.945	1.43± ±0.59	-3.82± ±0.56	1.73± ±0.21	0.45	0.925
10a	Тот же ^ж)	- " -	13	0.68± ±0.32	-3.51± ±0.36	1.68± ±0.13	0.25	0.970	1.11± ±0.43	-3.68± ±0.50	1.56± ±0.16	0.33	0.949
11	CH ₃ Br	бензол, 100°, [18]	10	-1.90± ±0.25	-1.52± ±0.23	0.71± ±0.10	0.18	0.939	-1.43± ±0.33	-1.86± ±0.28	0.75± ±0.11	0.19	0.932
11a	Тот же ^з)	- " -	9	-2.10± ±0.16	-1.30± ±0.15	0.61± ±0.07	0.11	0.970	-1.70± ±0.20	-1.58± ±0.18	0.64± ±0.07	0.11	0.964
12	C ₂ H ₅ Br	бензол, 100°, [18]	9	-3.55± ±0.25	-1.57± ±0.23	0.84± ±0.10	0.17	0.953	-2.98± ±0.37	-1.95± ±0.32	0.87± ±0.12	0.20	0.945
12a	Тот же ^и)	- " -	7	-3.43± ±0.12	-1.56± ±0.11	0.88± ±0.05	0.08	0.995	-3.02± ±0.16	-1.97± ±0.14	0.92± ±0.05	0.09	0.993
13	Аллил- бромид	бензол, 100°, [18]	12	-1.87± ±0.29	-2.14± ±0.27	0.98± ±0.12	0.22	0.940	-1.16± ±0.39	-2.59± ±0.34	1.01± ±0.13	0.23	0.925
13a	Тот же ^к)	- " -	11	-1.48± ±0.23	-2.64± ±0.23	1.11± ±0.09	0.15	0.974	-0.66± ±0.31	-3.27± ±0.30	1.19± ±0.10	0.16	0.972
14	Эпихлор- гидрин	вода, 20°, [I]	8	-0.64± ±0.15	-1.97± ±0.15	0.93± ±0.07	0.12	0.988	-0.11± ±0.23	-2.35± ±0.21	0.95± ±0.08	0.15	0.981
15	ClCH ₂ COO ⁻	вода, 25°, [I]	8	-1.99± ±0.28	-2.10± ±0.27	0.94± ±0.11	0.22	0.964	-0.81± ±0.20	-2.97± ±0.18	1.16± ±0.07	0.11	0.988

Таблица I (продолжение)

№ п/п	Реагент	Условия	N	При использовании E_N					При использовании E_N^0				
				$\lg k_0$	ρ^*	δ_N	ξ	R	$\lg k_0$	ρ^*	δ	ξ	R
I6	CH_3CNS	вода, 20°,[I]	7	-0.33± ±0.48	-0.96± ±0.47	0.80± ±0.13	0.13	0.957	-0.17± ±0.50	-0.96± ±0.46	0.80± ±0.13	0.13	0.957
I7	Пиперонал	CH_3OH 25°,[I]	7	-0.06± ±0.42	-0.90± ±0.32	1.16± ±0.07	0.03	0.998	0.15± ±0.43	-1.11± ±0.45	1.20± ±0.07	0.03	0.998
I8	ПНФБ	DMCO , 25°,[I9]	16	0.24± ±0.38	-3.24± ±0.39	1.77± ±0.16	0.35	0.954	1.08± ±0.51	-3.76± ±0.49	1.77± ±0.21	0.40	0.939

а) Принятые обозначения: ДНБСХ - динитробензолсульфохлорид, ДНХБ - динитрохлорбензол, ПНФБ - п-нитрофторбензол, ДМСО - диметилсульфоксид. б) Приведено число коррелируемых точек. в) В сериях 4 и 4а рассматриваются константы скорости второго порядка (первого по сульфохлориду и первого по амину). В серии 4а по сравнению с серией 4 исключены $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ и н.- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$. г) Рассматриваются константы скорости третьего порядка (первого по сульфохлориду и второго по амину). д) Рассматривается изменение ΔF в процессе реакции. е) За исключением $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. ж) За исключением $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$. з) За исключением $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$. и) За исключением $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и н.- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$. к) За исключением NH_3 .

дополнительных эффектов - водородной связи (аминоспирты), резонанса (алдиламины) и т.п.. Однако недостаток данных, касающихся аминов этого типа, не позволяет сделать определенные выводы.

Параметры нуклеофильности ρ , полученные Холлом [1], как и предполагалось ранее [8], также могут быть представлены в виде комбинации индукционного и стерического эффектов (см. уравнение (5)), хотя, естественно, с несколько меньшей точ-

$$\rho = \rho_0 + \alpha \sum \sigma^* + \beta E_N \quad (5)$$

ностью, чем константы скорости отдельных реакций. Подставляя (5) в уравнение Свена-Скотта (6), можно последнее при-

Таблица 2.

Корреляция параметров нуклеофильности аминов по уравнению (5).

Коррелируемая величина	Стерич. постоянная	N	Коэффициенты уравнения			S	R
			ρ_0 или σ_α^0	α	β		
ρ [1]	E_N	19	6.79± ±0.18	-1.64± ±0.17	0.80± ±0.07	0.19	0.947
	E_N^0	19	7.18± ±0.23	-1.91± ±0.21	0.79± ±0.08	0.21	0.929
ρ_a	E_N	17	6.67± ±0.14	-1.58± ±0.14	0.77± ±0.05	0.13	0.974
	E_N^0	17	6.73± ±0.18	-1.61± ±0.17	0.79± ±0.07	0.16	0.949
ρ_x [13]	E_N	7	3.34± ±0.41	-2.40± ±0.33	0.96± ±0.15	0.25	0.958
	E_N^0	7	3.95± ±0.52	-2.82± ±0.46	1.00± ±0.18	0.28	0.949
ρ_x^b	E_N	6	2.75± ±0.15	-1.87± ±0.14	0.78± ±0.06	0.08	0.994
	E_N^0	6	3.21± ±0.16	-2.19± ±0.14	0.80± ±0.05	0.07	0.992

а) За исключением $(CH_3)_3N$ и $C_6H_5CH_2NH_2$.

б) За исключением $(CH_3)_3N$.

$$\lg k = \lg k_0 + \sigma n \quad (6)$$

вести к виду (3), при этом $\rho^* = \sigma \alpha$, а $\delta = \sigma \beta$. Аналогично можно представить и параметры σ_x , предложенные Хансоном [13] (см. табл.2).

Используя уравнение (3), мы определили величины E_N и E_N^0 (табл.3) ряда аминов, для которых значения E_S и E_S^0 ранее не были известны в случае структурно-подобных углеводородных радикалов. Это открывает возможности для оценки новых величин E_S , которые по какой-либо причине не могут быть определены другими методами.

В заключение нам бы хотелось обратить внимание на следующий факт. В то время, как в большинстве известных случаев для корреляции стерических эффектов углеводородных радикалов необходимо применение величин E_S^0 [16], реакционная спо-

Таблица 3.
Стерические постоянные для некоторых аминов^{а)}.

№ п/п	Амин	E_N	E_N^0	Из каких серий вычислено
1	$(CH_3)_2NC_2H_5$	-2.1	-2.7	7
2	$(CH_3)_2NC_3H_7$ -н.	-2.2	-2.8	7
3	$(CH_3)_2NC_3H_7$ -изо	-2.9	-3.5	7
4	$(CH_3)_2NC_4H_9$ -н.	-2.2	-2.8	7
5	$(CH_3)_2NCH(CH_3)C_2H_5$	-3.1	-3.7	7
6	$(C_2H_5)_2NCH_3$	-3.0	-3.6	7
7	$(н.-C_3H_7)_3N$	-4.1	-4.7	1
8	$(н.-C_4H_9)_3N$	-4.5	-5.1	1, 2, 3
9	$(C_6H_5CH_2)_3N$	-2.1	-2.7	6а
10	$(C_6H_5CH_2)_2NH$	-0.7	-1.1	3, 4а
11	$(изо-C_3H_7)_2NH$	-3.9	-4.3	10а
12	$CH_2=CHCH_2NH_2$	-0.2	-0.4	4а, 5, 10а
13	$C_2H_5(CH_3)CHNH_2$	-1.1	-1.3	4а, 5, 6а, 7, 10а, 12а

а) Точность всех величин около ± 0.3 .

способность аминов, как это уже отмечалось ранее [8,9], лучше коррелируется^{*/} при использовании E_N (E_N^o), а не E_N^o (E_N^o) (табл. I). Последнее свидетельствует, по-видимому, о проявлении некоторой гиперконъюгации в рассматриваемых реакциях, характер которой, однако, остается пока неясным. Предположение, выдвинутое в [9] для аминов вида C_6H_5NHR , естественно, неприменимо к алифатическим аминам, и вопрос требует дополнительного исследования.

Авторы выражают свою благодарность В.А.Пальму за активное участие в обсуждении результатов настоящей работы и ценные критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hall, J. Org. Chem., 29, 3539 (1964).
2. W. Henderson, C. Schultz, J. Org. Chem., 27, 4643 (1962).
3. K. Okamoto, S. Fukui, J. Nitta, H. Shingu, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2350, 2354 (1967).
4. H. Brown, G. Barbaras, J. Am. Chem. Soc., 73, 2464 (1951); H. Brown, M. Taylor, S. Sujishi, J. Am. Chem. Soc., 75, 1, 6 (1953).
5. И.Ф.Сорокин, Л.Г.Шодэ, А.Б.Штейнпресс, Л.Н.Финякин, Реакц. способн. орг. соед., 5, в.3(17), 712 (1968).
6. J. Burkus, J. Org. Chem., 26, 779 (1961).
7. А.Фаркас, Г.Миллс, в кн. "Полифункциональные катализаторы и сложные реакции", М., 2851 (1965).
8. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ЖОХ, 38, 1969 (1968).
9. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Реакц. способн. орг. соед., 2, в.2(4), 57 (1965).
10. G. Perrault, Can. J. Chem., 45, 1063 (1967).
11. D. Clotman, T. Zeegers-Huyskens, Spectrochim. Acta, 23A, 1627 (1967).
12. C. Swain, C. Scott, J. Am. Chem. Soc., 75, 141 (1953).
13. J. Hansson, Svensk. Kem. Tidskr., 66, 351 (1954).
14. E. Sander, W. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 90, 6154 (1968).

^{*/}Исключение составляет только серия I5.

15. Р.Тафт, гл.ХШ в кн. "Пространственные эффекты в органической химии", М., ИЛ (1960).
16. В.А.Пальм, "Основы количественной теории органических реакций", "Химия", Л. (1967).
17. Ч.Коулсон, "Валентность", "Мир", М. (1965); Е.Мюллер, "Новые воззрения в органической химии", ИЛ, М. (1960).
18. N.Menschutkin, U.Wassilieff, Z.Phys.Chem., 2, 589 (1890); 17, 193 (1895).
19. H.Suhr, Lieb. Ann., 687, 175 (1965).

Application of Taft's Steric Substituent
Constants for the Correlation of Nucleo-
philicity of Amines

S.V.Bogatkov, A.E.Popov, L.M.Litvinenko

Moscow M.L.Lomonossov Institute of Fine
Chemical Technology, Moscow

Donetsk Division of Physical Organic Che-
mistry of the L.V.Pissarzhevsky Institute
of Physical Chemistry, Academy of Sciences
of the Ukrainian S.S.R.

Received November 7, 1969

S u m m a r y

The establishment of quantitative relations between structure and nucleophilic reactivity of aliphatic amines turns out to be rather complicated, above all because of difficulties in evaluating the steric factors of amines^{1,3,5,8}. Special parameters such as n , s_x , σ^* have been proposed^{1,13,14}. As certain combinations of inductive and steric effects, that parameters are not universal. That is why the relations between the universal parameters, such as σ^* and E_s , and nucleophilicity of amines are of the greatest interest. The problem has been resolved as follows.

In transition state of the nucleophilic substitution the amine $R_1R_2R_3N$ is regarded as a substituent $R_1R_2R_3N^{\delta-}$ at the electrophilic center and taken for isosteric with alkyl radical $R_1R_2R_3C\cdot$. Thus the steric effects of amine $R_1R_2R_3N$ can be represented with the quantity E_N (or E_N^0), which is equal to E_s (or E_s^0) for the substituent $R_1R_2R_3C\cdot$, and a linear correlation equation can be shaped as Eq. (3). The applicability of Eq. (3) has been checked in 18 reaction series (see Table 1) and found to be fair with only a few exceptions. The E_N (E_s) values turned out to fit better than E_N^0 (E_s^0) values, apparently due to some hyperconjugation. Parameters of nucleophilicity n and s_x fit as well

(see Table 2) the equation used when shaped as Eq. (5). The E_s values of some more complex substituents can be estimated using Eq. (3) to determine the E_H values of corresponding amines (see Table 3).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ И ЭФФЕКТЫ СТРОЕНИЯ

III. РЕФРАКЦИОННАЯ КОНСТАНТА ФЕНИЛЬНОЙ ГРУППЫ, СВОБОДНАЯ ОТ НЕАДДИТИВНЫХ ВКЛАДОВ

Б.А.Зайцев, А.Х.Узбекова

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР.
Ленинград, В-4, В.О., Большой пр. 31.

Ленинградский электротехнический институт связи
им. М.А.Бонч-Бруевича. Кафедра общей химии. Ленинград,
Набережная р. Мойки 61.

Поступило 26 ноября 1969 г.

Рефракция фенильной группы, определяемая посредством существующих аддитивных систем и методов, содержит дополнительные вклады, обусловленные взаимным влиянием атомов и групп в молекуле. Показаны пути оценки константы фенильной группы ($R_{\text{C}_6\text{H}_5}^{\circ}$), свободной от этих вкладов, определённых сопоставлением констант фенильной группы, которые были выведены из рефракций моно- и пара-ди-*n*-алкилзамещённых бензола. Отбор рефракций гомологов проведён с помощью корреляционного анализа, а их статистическая обработка при выведении констант произведена по формуле Экснера.

Как известно, наблюдаемые значения молекулярной рефракции бензола, его алкилзамещённых и некоторых других производных находятся в удовлетворительном соответствии со значениями рефракций, рассчитанными путём суммирования атомных констант и инкрементов, которые содержатся в широко распространённых таблицах Айзенлора и Фогеля^{1/}. Это соответствие, однако, является случайным, т.к. в аддитивных схемах атомные рефракции углеро-

да и водорода являются неточными^{2/}, а инкременты двойной связи сильно завышены (на 0,2-0,3 мл/инкремент^{3/}). Сравнение наблюдаемой рефракции бензола и рефракции, вычисленной с помощью пересмотренных нами значений атомных констант углерода (2,573), водорода (1,034) и инкремента двойной связи (1,37)^{2,3/} показывает, что бензол обладает не депрессией молекулярной рефракции (-0,12 мл/моль), как полагали раньше, а заметной экзальтацией ($EM_D^{20} + 0,43$ мл/моль). Ещё большая экзальтация обнаруживается у гомологов бензола (например, для толуола $EM_D^{20} 0,70$ мл/моль, для п-ксилола $EM_D^{20} 0,97$ мл/моль).

Фогель^{4/} вывел константу фенильной группы, применяя следующие методы:

$$MR_{C_6H_5CO_2R} - 0,5 MR_{(CO_2R)_2}, \text{ где } R = C_1 - C_4^H; \quad (1)$$

$$MR_{C_6H_5CH_2CO_2R} - 0,5 MR_{(CH_2CO_2R)_2}, \text{ где } R = C_1 - C_4^H; \quad (2)$$

$$MR_{C_6H_5CH_2CH_2CO_2R} - 0,5 MR_{(CH_2CH_2CO_2R)_2}, \text{ где } R = C_1 - C_4^H; \quad (3)$$

$$MR_{C_6H_5X} - MR_X, \text{ где } X = Cl, Br \text{ и } J; \quad (4)$$

Очевидно, что константы фенильной группы, полученные в результате такого расчёта (табл. 1), неизбежно содержат переменные вклады, обусловленные сопряжением заместителей (CO_2R, X, CH_2CO_2R) и сверхсопряжением метиленовых групп с бензольным кольцом. Поэтому не удивительно, что пределы колебаний этих констант очень велики (от 25,20 до 25,80 мл/моль).

Продолжая определение атомных и групповых констант, свободных от вкладов, вызывающих их неаддитивность, мы в данном сообщении рассматриваем способы оценки рефракции фенильной группы ($R_{C_6H_5}^a$), не включающей составляющих, обусловленных взаимодействием бензольного кольца с какими-либо заместителями.

Повидимому, меньше всего осложнений, связанных с необходимостью освобождения $R_{C_6H_5}$ от структурных влияний

можно ожидать при выборе рефракций бензола и его моно- и п-ди-н-алкилзамещённых. К тому же, для этих групп соединений имеются наиболее надёжные и точные значения рефракций, необходимые для такой цели.

Наиболее простым путём константа $R_{C_6H_5}^{\circ}$ может быть выведена непосредственно (ввиду отсутствия заместителей) из точного значения рефракции бензола высокой чистоты: R_D^{20} набл. бензола (99,996 % чистоты) 26,184^{5/};

$$R_{C_6H_5}^{\circ} = R_D^{20} C_6H_6 - R_H = 26,184 - 1,034 = 25,150 \quad (5)$$

$$R_{C_6H_4}^{\circ} = R_{C_6H_5}^{\circ} - R_H = 25,150 - 1,034 = 24,116 \quad (5')$$

Однако, надёжность константы $R_{C_6H_5}^{\circ}$, основанной на рефракции только одного соединения не представляется очевидной, тем более, что она заметно отличается от констант $R_{C_6H_5}^{\circ}$ (табл. 1), вычисленных другими известными способами.

Таблица 1.

Рефракции фенильной группы, вычисленные известными способами.

$R_{C_6H_5}^{\circ}$ Фогеля ^{4/} (из рефракций алкилбензоатов)	$R_{C_6H_5}^{\circ}$ Фогеля (из рефракций различных производных бензола)	$R_{C_6H_5}^{\circ}$ (суммированием атомных констант Фогеля)	$R_{C_6H_5}^{\circ}$ (суммированием атомных констант Айзенлора)	$R_{C_6H_5}^{\circ}$ (суммированием атомных констант, выведенных нами)
25,359	25,463	25,411	25,207	24,718

Другой способ оценки $R_{C_6H_5}^{\circ}$ (или $R_{C_6H_4}^{\circ}$), не зависящий от предыдущего, основан на точно измеренных рефракциях толуола и п-ксилола высокой чистоты. Вначале из рефракций этих соединений выводим константы $R_{1-2} C_6H_5$:

$$R_{DC_6H_5CH_3}^{20} (99,999 \% \text{ чистоты}) 31,095 \text{ мл/моль}^{5/}$$

$$R_{1} C_6H_5 = R_{DC_6H_5CH_3}^{20} - (R_{CH_2} + R_H) = 31,095 - (4,641 +$$

$$+ 1,034) = 25,420 ; \quad (6)$$

$$R_1 C_6H_4 = R_1 C_6H_5 - R_H = 25,420 - 1,034 = 24,386 \quad (6')$$

$$R_D^{20} \text{ п-CH}_3C_6H_4CH_3 \text{ (99,999 \% чистоты) } 36,005 \text{ мл/моль}^{5/};$$

$$R_2 C_6H_4 = R_D^{20} CH_3C_6H_4CH_3 - 2(R_{CH_2} + R_H) =$$

$$= 36,005 - 2(4,641 + 1,034) = 24,655 \quad (7)$$

Далее определяем вклад в константу $R_2 C_6H_4$, обусловленный взаимодействием (сверхсопряжением) п-метильной группы с бензольным кольцом:

$$\Delta R_{CH_3} = R_2 C_6H_4 - R_1 C_6H_4 = 24,655 - 24,386 =$$

$$= 0,269 \quad (8)$$

Полагаем, что константа $R_2 C_6H_4$ содержит удвоенный

вклад ΔR_{CH_3} вследствие взаимодействия обеих метильных групп с бензольным кольцом в п-ксилоле по сравнению с вкладом в константу $R_1 C_6H_4$ ^{x)}.

Тогда

$$R_{C_6H_4}^{\circ} = R_2 C_6H_4 - 2\Delta R_{CH_3} = 24,655 - 2 \cdot 0,269 = 24,117 \quad (9)$$

$$R_{C_6H_4}^{\circ} = R_1 C_6H_4 - \Delta R_{CH_3} = 24,386 - 0,269 = 24,117 \quad (10)$$

$$R_{C_6H_5}^{\circ} = R_{C_6H_4}^{\circ} + R_H = 24,117 + 1,034 = 25,151 \quad (9')$$

х) Наличие в бензольном кольце двух п-метильных групп, которые проявляют слабые встречные +R-эффекты, не приводит к эффекту насыщения, который мог бы оказать влияние на рефракцию ^{6/}. Это подтверждается также следующим расчётом:

$$\Delta R_{CH_3} = R_1 C_6H_4 - R_{C_6H_4}^{\circ} / \text{из выражения (5')} / =$$

$$= 24,386 - 24,116 = 0,270 \quad (11)$$

Третий способ определения $R_{C_6H_5}^o$, имеющий преимущество статистического характера перед предыдущими способами, заключается в следующем. Вначале выводим константы $R_{C_6H_4}$ из рефракций моно-*n*-алкилбензолов (табл. 2), *p*-ди-*n*-алкилбензолов (табл. 3) и *p*-*n*-алкилтолуолов (табл. 4). Для достижения максимальной однородности данных, отбираем их, опираясь на корреляцию между константой $R_{C_6H_4}$ и длиной алкила, присоединённого к ароматическому ядру гомолога (рис. 1). Как видно из рисунка, рефракция фенильной группы, выводимая из рефракций соединений

$\text{C}_6\text{H}_5 - [\text{CH}_2]_m - \text{H}$, $\text{H} - [\text{CH}_2]_m - \text{C}_6\text{H}_5$ и $\text{H}_3\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - [\text{CH}_2]_m - \text{H}$, становится постоянной (достигает максимума) при $m, n \geq 2$. Поэтому при выведении константы $R_{C_6H_4}$ рефракции первых членов рассматриваемых гомологических рядов отбрасываем. Константы $R_{C_6H_4}$, содержащие вклады, которые обусловлены взаимодействием *n*-алкильных групп с бензольным кольцом (табл. 5), рассчитываем по формуле Экснера^{7/}:

$$R_{C_6H_4} = R_{CH_2} \frac{m}{m_{C_6H_6}} + (\sum \tau - n R_{CH_2} / m_{CH_2}) / \sum M^{-1} - 2 R_H, \quad (12)$$

где $R_{C_6H_4}$ и $m_{C_6H_6}$ - рефракционная константа и молекулярный вес постоянных частей молекул в гомологических рядах; R_{CH_2} и m_{CH_2} - рефракция и молекулярный вес метиленовой группы; τ , M , n - удельные рефракции, молекулярные веса и число гомологов в корреляции соответственно.

Затем определяем величину вклада, обусловленного взаимодействием *n*-алкила с бензольным кольцом:

$$\begin{aligned} \Delta R_{\text{алкил(макс.)}} &= R_4 C_6H_4 - R_3 C_6H_4 = 24,773 - 24,453 = \\ &= 0,320 \quad (13) \end{aligned}$$

Таблица 2.

Рефракции моно-*n*-алкилбензолов^{5/}, использованные при выведении $R_3 C_6H_4$.

П/п	<i>n</i> -Алкил (R) в R- 	R_D^{20} набл.	τ^{20} набл.	1/M
1.	C ₃	40,450	0,33656	0,0083204
2.	C ₄	45,096	0,33601	0,0074508
3.	C ₅	49,73	0,33545	0,0067454
4.	C ₆	54,37	0,33505	0,0061623
5.	C ₇	59,01	0,33471	0,0056720
6.	C ₈	63,65	0,33442	0,0052540
7.	C ₉	68,29	0,33417	0,0048933
8.	C ₁₀	72,92	0,33391	0,0045790
9.	C ₁₁	77,57	0,33376	0,0043027
10.	C ₁₂	82,21	0,33359	0,0040578
11.	C ₁₃	86,85	0,33344	0,0038392
12.	C ₁₄	91,49	0,33331	0,0036430
13.	C ₁₅	96,13	0,33318	0,0034659
14.	C ₁₆	100,77	0,33307	0,0033052
15.	C ₁₇	105,42	0,33306	0,0031588
16.	C ₁₈	110,06	0,33290	0,0030248
17.	C ₁₉	114,70	0,33282	0,0029016
18.	C ₂₀	119,34	0,33274	0,0027882
19.	C ₂₆	147,18	0,33237	0,0022582
20.	C ₃₀	165,74	0,33219	0,0020043
21.	C ₃₄	184,30	0,33205	0,0018016
22.	C ₃₅	188,95	0,33203	0,0017572
23.	C ₃₆	193,59	0,33200	0,0017150

$$n = 23$$

$$\Sigma \tau = 7,67279; \Sigma M^{-1} = 0,0931007$$

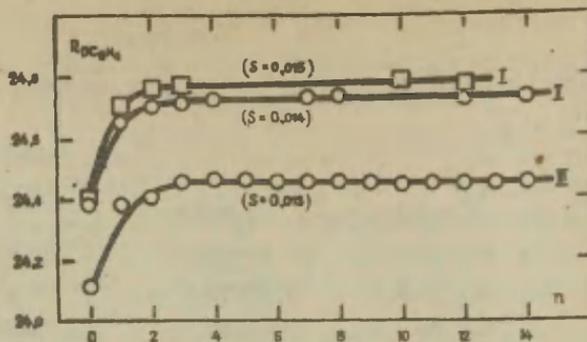


Рис. 1.

Зависимость константы фенильной группы ($R_{C_6H_4}$) от числа углеродных атомов в алкиле для п-ди-н-алкилзамещённых бензола (кривая I), п-алкилтолуолов (кривая II) и моно-н-алкилзамещённых бензола (кривая III).

Таблица 3.

Рефракции п-ди-н-алкилзамещённых бензола, которые были использованы при выведении $R_4 C_6H_4$.

№ п/п	н-Алкилы (R, R') в $R-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-R'$	R_D 20 набл.	τ 20 набл.	$1/M$
1.	C_2, C_2	45,394 ^{5/}	0,33820	0,0074503
2.	C_2, C_3	50,05 ^{5/}	0,33761	0,0067454
3.	C_{10}, C_{10}	119,68 ^{x)8/}	0,33369	0,0027882
4.	C_8, C_{12}	119,66 ^{xx)9/}	0,33364	0,0027882

$$n = 4$$

$$\Sigma \tau = 1,34314; \Sigma M^{-1} = 0,0197721$$

х) Плотность, измеренная при $t = 38,7^\circ$, приведена к $t = 20^\circ$ при использовании температурного коэффициента плотности $-\frac{\Delta d'}{\Delta t} = \sim 7 \cdot 10^{-4}$ (вычислен по данным^{8,9/}).

xx) Молекулярная рефракция, определённая при $t = 50^\circ$, приведена к температуре 20° (значение рефракции при 50° понижено на 0,3%^{10/}).

Таблица 4.

Рефракции п-н-алкилтолуолов^{5,11/}, которые были использованы при выведении $R_5 C_6H_4$.

№ п/п	н-Алкил (R) в R-  -CH ₃	20 R_D набл.	20 τ набл.	1/M
1.	C ₂	40,699 ^{5/}	0,33861	0,0083198
2.	C ₃	45,35 ^{x)5/}	0,33787	0,0074503
3.	C ₄	50,0 ^{5/}	0,33727	0,0067454
4.	C ₇	63,934 ^{11/}	0,33591	0,0052540
5.	C ₈	68,574 ^{11/}	0,33556	0,0048934
6.	C ₁₂	87,131 ^{11/}	0,33452	0,0038393
7.	C ₁₄	96,414 ^{11/}	0,33417	0,0034660

$$n = 7$$

$$\Sigma \tau = 2,35391; \Sigma M^{-1} = 0,0399682$$

х) Рефракция п-н-пропилтолуола 99,6 % чистоты 45,343^{12/}

Таблица 5.

Константы фенильной группы, выведенные из рефракций н-алкилзамещённых бензола.

Способ выведения		Содержание неаддитивных вкладов	
$R_3 C_6H_4$	24,453	Из рефракций моно-н-алкилзамещённых бензола (табл. 2).	ΔR алкил (макс.)
$R_4 C_6H_4$	24,773	Из рефракций п-ди-н-алкилзамещённых бензола (табл. 3).	2 ^x). ΔR алкил (макс)
$R_5 C_6H_4$	24,725	Из рефракций п-н-алкилтолуолов (табл. 4).	$\Delta R_{CH_3} + \Delta R$ алкил (макс)

х) Пренебрегаем влиянием эффекта насыщения на $R_{4,5} C_6H_4$.

$$\Delta R_{\text{алкил(макс.)}} = R_5 \text{ C}_6\text{H}_4 - R_1 \text{ C}_6\text{H}_4 = 24,725 - 24,386 = 0,339 \quad (14)$$

Среднее значение этого вклада / из (13) и (14) / составляет 0,330. Тогда

$$R_{\text{C}_6\text{H}_4}^\circ = R_3 \text{ C}_6\text{H}_4 - \Delta R_{\text{алкил(макс.)}} = 24,453 - 0,330 = 24,123 \quad (15)$$

$$R_{\text{C}_6\text{H}_4}^\circ = R_4 \text{ C}_6\text{H}_4 - 2\Delta R_{\text{алкил(макс.)}} = 24,773 - 2 \cdot 0,33 = 24,113 \quad (16)$$

$$R_{\text{C}_6\text{H}_4}^\circ = R_5 \text{ C}_6\text{H}_4 - (\Delta R_{\text{CH}_3} + \Delta R_{\text{алкил(макс.)}}) = 24,725 - (0,270 + 0,330) = 24,125 \quad (17)$$

Как видно, константы $R_{\text{C}_6\text{H}_4}^\circ$, выведенные различными способами, хорошо совпадают. Усредняя значения $R_{\text{C}_6\text{H}_4}^\circ$ / (5), (9), (10), (15)-(17) /, получаем:

$$R_{\text{C}_6\text{H}_4}^\circ = 24,118 \pm 0,007; R_{\text{C}_6\text{H}_5}^\circ = 25,152.$$

Л и т е р а т у р а

1. Б.В. Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Изд. хим. лит., Л., 1960, стр. 74-75, 322-327.
2. Б.А. Зайцев. Этот сборник, 6, вып. 2(20), 398(1969).
3. Б.А. Зайцев. Этот сборник, 6, вып. 2(20), 414(1969).
4. A.I. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 654.
5. R.R. Dreisbach. Physical Properties of Chemical Compounds. Amer. Chem. Soc., Washington, 1955.
6. Б.А. Зайцев. Этот сборник, 4, вып. 4(14), 740(1967).
7. O. Exner, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 31, 3222(1966).
8. I.A. Dixon, S.G. Clark, J. Chem. Eng. Data, 4, 94(1959).
9. P. Studt, Ann. Chem., 585, 49(1965).
10. S. van Woerden, Rec. trav. Chim., 45, 124(1926).
11. A.W. Schmidt, V. Schoeller, Ber., 74, 258(1941).

Molecular Refraction and Structural Effects.

III. Phenyl Group Refraction Constant Free from Non-additive Contributions

B.A.Zaitsev, A.Kh.Uzbekova

Institute of High Molecular Compounds, of the U.S.S.R. Academy of Sciences, Leningrad

The Leningrad Institute of Electrotechnical Communications, Chair of General Chemistry, Leningrad

Received November 26, 1969

S u m m a r y

Refraction of phenyl group determined by the wellknown methods contains non-additive contributions due to the interaction of the phenyl group with various substituents. The methods for estimating the additive value of constants for the phenyl group ($R_D^o C_6H_5$) are suggested. At first the phenyl group constants ($R_{1-5} C_6H_5$) (see Tables 2-5) containing the contributions due to the interaction of methyl (ΔR_{CH_3}) or n-alkyl ($\Delta R_{alkyl(max)}$) groups with benzene ring were derived from the refractions of mono- and p-di-n-alkylbenzenes. The contributions of ΔR_{CH_3} (see Eqs.(8),(11)) and $\Delta R_{alkyl(max)}$ (see Eqs. (13),(14)) are calculated as the differences between the phenyl group constants derived from the refractions of p-di-n-alkyl- ($R_{2,4,5} C_6H_4$) and mono-n-alkylbenzenes ($R_{1,3} C_6H_5$), respectively. In estimating $\Delta R_{alkyl(max)}$ the refractions of the first terms of the homologous series under investigation were neglected since the value of ΔR_{alkyl} depends on the number of carbon atoms in the alkyl group bound to the benzene ring and attains a maximum (constancy) at the second or third term (see Fig. 1). Then the constants $R_{C_6H_5}^o$ ($R_{C_6H_4}^o$) were calculated by subtracting the above contributions from the corresponding constants of the phenyl group $R_{1-5} C_6H_5$.

(see Eqs. (9),(10),(15)-(17)). The refractions of the homologues were selected by using the correlation analysis, and their statistical treatment for deriving the constants was carried out on the basis of Exner's formula (see Eq. (12)).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ И ЭФФЕКТЫ СТРОЕНИЯ
IV. АДДИТИВНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ РЕФРАКЦИОННЫХ КОНСТАНТ АЗОТА
И АМИНОГРУППЫ

Б.А.Зайцев

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР.
Ленинград, В-4, В.О., Большой пр. 31.

Поступило 26 ноября 1969 г.

Предложен способ определения рефракционных констант азота, первичной, вторичной и третичной аминогруппы, свободных от вкладов, которые вызывают неаддитивность констант. Из молекулярных рефракций моно-, ди- и три-*n*-алкиламинов были выведены константы азота, из которых был определён, а затем исключён вклад, обусловленный взаимодействием алкильных групп с неподелённой электронной парой атома азота. Отбор рефракций гомологов и их статистическая обработка при выведении констант проведены методами корреляционного анализа.

Аддитивные схемы включают, как известно, свыше двух десятков рефракционных констант азота и групп, содержащих азот в своём составе. Однако, эффективность использования этих констант для расчёта молекулярных рефракций органических соединений обычно резко снижается при выходе за пределы тех гомологических рядов и групп соединений, из рефракций которых они были выведены. Очевидно, что при искусственном расширении правила аддитивности для учёта разнообразных взаимодействий в молекулах между группами, содержащими азот и какими-либо заместителями потребовалось бы неизмеримо большее количество констант.

В таблицах Айзенлора^{1/}, Фогеля^{2/} и Драйсбаха^{3/}

приводятся константы азота для первичной, вторичной и третичной аминогруппы в алифатических и ароматических аминах (табл. 1). Непостоянство константы R_{DN} и её за-

Таблица 1.

Атомные константы азота, выведенные различными авторами.

Гомологи- ческий ряд	Атомные константы азота			Автор
	R_{DN}° (из реф- ракций пер- вичных ами- нов)	R_{DN}° (из реф- ракций вто- ричных ами- нов)	R_{DN}° (из реф- ракций тре- тичных ами- нов)	
Алифатиче- ские амины	2,322	2,502	2,840	Айзенлор ^{1/}
	2,382	2,582	2,744	Фогель ^{2/}
	2,45	2,65	3,00	Драйсбах ^{3/}
н-Алифатиче- ские амины	2,412	2,688	2,950	Выведен в этой работе
Ароматиче- ские амины	-	3,650	4,243	Фогель ^{2/}
	3,21	3,59	4,36	Драйсбах ^{3/}

висимость от числа алкильных групп, присоединённых к атому азота, были подробно рассмотрены Фаянсом, Кнорром^{4/} и Хоккелем^{5/}. Ясно, что непостоянство R_N вызвано рефракционными вкладами, обусловленными взаимодействием азота с алкильными группами в алифатических аминах, а также взаимодействием аминогруппы с бензольным ядром в ароматических аминах.

В данном сообщении рассматриваются методы оценки аддитивных констант азота (R_{DN}°), первичной ($R_{DNH_2}^{\circ}$), вторичной (R_{DNHR}°) и третичной ($R_{DN(R)_2}^{\circ}$) аминогруппы, свободных от вкладов, которые вызывают их неаддитивность. Аддитивная константа (R_X°) представляет собой полученный экстраполяцией рефракционный вклад группы /атома/ (X), который отнесён к условной молекуле, состоящей только из этой группы /атома/ (X) и водорода (X-H) /стандарт сравнения/. В известных аддитивных схемах константа (R_X) содержит, наряду с основным вкладом, ещё переменный неаддитивный вклад, отражающий взаимодействие группы /атома/ (X) с остальной частью молекулы (Y) /отсутствие стан-

дартта сравнения/.

Для получения аддитивных величин атомных рефракций азота (R_{DN}^0) предлагается следующий метод. Вначале определяем константы R'_{DN} , R''_{DN} , R'''_{DN} из рефракций первичных, вторичных и третичных n-алифатических аминов соответственно. Рефракции гомологов отобраны из^{3/} (табл. 2-4) и их однородность достигнута с помощью корреляций между константой R_{DN} и длиной алкила в гомологе (рис. 1). Значения рефракций гомологов, приводящие к отклонениям константы R_{DN} от корреляционной прямой $S > 0,01$ мл, были отброшены. Статистическая обработка рефракций при выведении констант проведена по формуле Экснера^{6/}:

$$R_N = R_{CH_2} \cdot m_{NH_3} / m_{CH_2} + (\sum \tau - n R_{CH_2} / m_{CH_2}) / \sum M^{-1} - 3 R_H, \quad (1)$$

где R_N и m_{NH_3} - атомная константа азота и молекулярный вес постоянных частей молекул в гомологических рядах (группа NH_3); R_{CH_2} и m_{CH_2} рефракция и молекулярный вес метиленовой группы; τ , M , n - удельные рефракции, молекулярные веса и число гомологов в корреляции соответственно.

Как видно из рис. 1, значения констант R'_N , R''_N и R'''_N не зависят от числа углеродных атомов в алкиле гомолога, в отличие от того, что наблюдалось при выведении других констант и инкрементов^{7,8/}. Точки на графике, относящиеся к константам R_N , выведенным из рефракций каждого гомолога, очень точно ложатся на соответствующие прямые, что наводит на мысль об использовании таких графиков для предсказания точных значений рефракций гомологов и проверки достоверности значений, уже определённых экспериментально. Средне-квадратичные отклонения точек от соответствующих корреляционных прямых (S) близки к погрешностям определения рефракций. Рис. 1 наглядно показывает, что константа R_N возрастает на величину ΔR при замещении атома водорода аминогруппы

Рефракции моно-*n*-алкиламинов $\times 10^3$, использованные при выведении R'_N Таблица 2.

№ п/п	<i>n</i> -Алкил в $R-NH_2$	(<i>R</i>) R_D^{20} набл.	γ^{20} набл.	$1/M$	R'_{DN} /по Ф-леви
1.	C ₁	10,159	0,32710	0,0321967	2,416
2.	C ₂	14,799	0,32825	0,0221798	2,415
3.	C ₃	19,442	0,32889	0,0169167	2,418
4.	C ₄	24,079	0,32922	0,0136724	2,413
5.	C ₅	28,726	0,32955	0,0114722	2,419
6.	C ₆	33,362	0,32968	0,0098820	2,414
7.	C ₇	38,003	0,32983	0,0086790	2,414
8.	C ₈	42,632 ^{2/}	0,32985	0,0077371	2,402
9.	C ₉	47,276	0,32997	0,0069796	2,405
10.	C ₁₀	51,919	0,33006	0,0063572	2,407
11.	C ₁₁	56,569	0,33018	0,0058367	2,416
12.	C ₁₂	61,203	0,33019	0,0053950	2,409
13.	C ₁₃	65,838	0,33021	0,0050155	2,403
14.	C ₁₄	70,483	0,33027	0,0046858	2,407
15.	C ₁₅	75,132	0,33034	0,0043968	2,415
16.	C ₁₆	79,765	0,33034	0,0041414	2,407
17.	C ₁₇	84,407	0,33037	0,0039140	2,408
18.	C ₁₈	89,049	0,33040	0,0037103	2,408
19.	C ₁₉	93,686	0,33041	0,0035268	2,405
20.	C ₂₁	102,968	0,33045	0,0032093	2,405
21.	C ₂₂	107,603	0,33045	0,0030710	2,399
22.	C ₂₃	112,249	0,33048	0,0029442	2,401
23.	C ₂₅	121,531	0,33051	0,0027196	2,404
24.	C ₂₆	126,178	0,33054	0,0026196	2,410
25.	C ₂₉	140,093	0,33056	0,0023595	2,405
26.	C ₃₂	154,021	0,33059	0,0021464	2,407
27.	C ₃₃	158,658	0,33059	0,0020837	2,403
28.	C ₃₄	163,300	0,33060	0,0020245	2,404
29.	C ₃₅	167,942	0,33061	0,0019686	2,405

$$n = 29$$

$$\Sigma \gamma = 9,57049; \Sigma M^{-1} = 0,2018414$$

Примечание к таблице 2.

х) Значения молекулярных рефракций, приведённые в таблице, незначительно отличаются от значений^{3/}, т.к. при расчете были использованы молекулярные веса гомологов, полученные на основе следующих атомных весов: С 12,011 (вместо 12,010), Н 1,008, О 16,000, N 14,008.

Таблица 3.

Рефракции ди-н-алкиламинов^{х)3/}, использованные при выведении R_{DN}'' .

№ п/п	н-Алкил (R) в $NH(R)_2$	20 R_D набл.	20 τ набл.	$1/M$	R_{DN}'' /по формуле(1)/
1.	C_2	24,357	0,33302	0,0136724	2,691
2.	C_3	33,638	0,33241	0,0098820	2,690
3.	C_4	42,921	0,33208	0,0077371	2,691
4.	C_5	52,198	0,33183	0,0063572	2,686
5.	C_6	61,483	0,33170	0,0053950	2,689
6.	C_7	70,758	0,33156	0,0046858	2,683
7.	C_8	80,045	0,33150	0,0041414	2,688
8.	C_9	89,318	0,33140	0,0037103	2,679
9.	C_{10}	98,609	0,33138	0,0033605	2,688
10.	C_{14}	135,734	0,33123	0,0024403	2,685

$$n = 10 \quad \Sigma \tau = 3,31811; \quad \Sigma M^{-1} = 0,0613820$$

х) См. примечание к табл. 2.

алкилом. Чтобы уяснить природу вклада ΔR , выразим константы R_N''' , R_N'' и R_N' следующим образом:

$$R_N''' = R_N^{\circ} + 3 \Delta R_{\text{алкил}}, \quad (2)$$

$$R_N'' = R_N^{\circ} + 2 \Delta R_{\text{алкил}} + \Delta R_{\text{вод.св.}}, \quad (3)$$

$$R_N' = R_N^{\circ} + \Delta R_{\text{алкил}} + \Delta R_{\text{вод.св.}}, \quad (4)$$

Таблица 4.

Рефракции третичных н-алкиламинов^{х)3/}, использованные при выведении R_{DN}'' .

№ н-Алкил (R)	20	20		R_{DN}''	
п/п в (CH ₃) ₂ N-R	R_D набл.	τ набл.	1/M	/по формуле(1)	
1.	C ₁	19,967	0,33778	0,0169167	2,942
2.	C ₈	52,470	0,33356	0,0063572	2,958
3.	C ₁₀	61,755	0,33317	0,0053950	2,961
4.	C ₁₂	71,034	0,33285	0,0046858	2,958
5.	C ₁₄	80,304	0,33257	0,0041414	2,946
6.	C ₁₆	89,596	0,33243	0,0037103	2,956
7.	C ₁₈	98,868	0,33225	0,0033605	2,946
8.	C ₁₉	103,519	0,33222	0,0032093	2,956
9.	C ₂₀	108,153	0,33214	0,0030710	2,949
10.	C ₂₂	117,429	0,33202	0,0028274	2,943
11.	C ₂₃	122,071	0,33198	0,0027196	2,944
12.	C ₂₄	126,728	0,33198	0,0026196	2,960
13.	C ₂₅	131,357	0,33191	0,0025268	2,948
14.	C ₂₆	136,005	0,33189	0,0024403	2,955
15.	C ₂₇	140,647	0,33186	0,0023595	2,956
16.	C ₂₈	145,289	0,33183	0,0022839	2,957
17.	C ₂₉	149,930	0,33180	0,0022130	2,957
18.	C ₃₀	154,561	0,33175	0,0021464	2,947
19.	C ₃₆	182,399	0,33160	0,0018180	2,939

$$n = 19$$

$$\Sigma z = 6,31759, \Sigma M^{-1} = 0,0748017$$

х) См. примечание к таблице 2.

где $\Delta R_{\text{алкил}}$ - рефракционный вклад в константу R_N , обусловленный взаимодействием алкила с неподелённой электронной парой азота в алифатических аминах;
 $\Delta R_{\text{вод.св.}}$ - рефракционный вклад в константу R_N , обусловленный образованием водородных связей; α - коэффициент, учитывающий изменение характера водородной связи в первичных аминах по сравнению со вторичными.

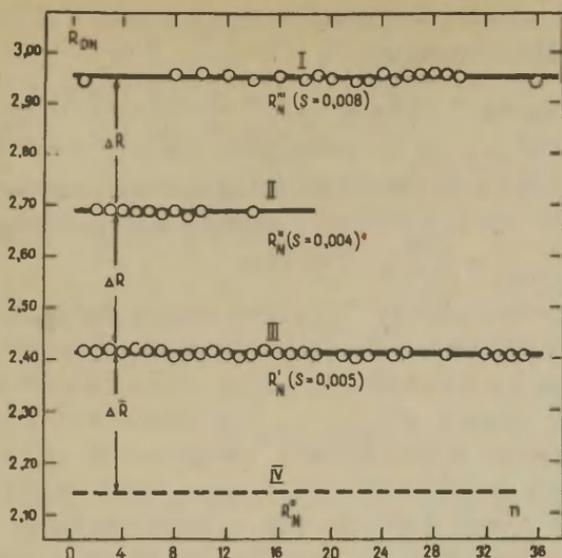


Рис. 1.

Корреляция между атомной константой азота и длиной алкила в *n*-алифатических аминах для первичных (прямая I), вторичных (прямая II) и третичных (прямая III) аминов. Отдельные точки на графике соответствуют значениям констант R_{DN} , выведенным из рефракций каждого гомолога (приведены в табл. 2-4), по формуле (1), в которой число гомологов $n = 1$; s - средне-квадратичное отклонение точек от прямой получено обработкой этих значений констант методом наименьших квадратов.

Тогда

$$\Delta R = R_N''' - R_N'' = \Delta R_{\text{алкил}} - \Delta R_{\text{вод.св.}} = 0,262, \quad (5)$$

$$\Delta R = R_N'' - R_N' = \Delta R_{\text{алкил}} + (1-\alpha)\Delta R_{\text{вод.св.}} = 0,276. \quad (6)$$

Так как различие в величинах ΔR сравнимо с экспериментальными погрешностями определения рефракций, то из

соотношений (5) и (6) следует, что либо $\alpha = 2$, тогда среднее значение вклада

$$\bar{\Delta R} = \Delta R_{\text{алкил}} - \Delta R_{\text{вод.св.}} = 0,269 \pm 0,007, \quad (7)$$

либо вклад $\Delta R_{\text{вод.св.}}$ в константу R_N пренебрежимо мал, тогда небольшое различие в характере водородных связей первичных и вторичных аминов несущественно:

$$\bar{\Delta R} = \Delta R_{\text{алкил}} = 0,269 \pm 0,007. \quad (8)$$

В пользу соотношения (8) говорит вывод Хюккеля^{5/} о том, что амины не склонны к ассоциации сами с собой с образованием водородной связи, а также проведенный Бацановым^{9/} расчёт вклада $\Delta R_{\text{вод.св.}}$, величина которого оказалась в пределах погрешностей определения рефракций и приближённого метода расчёта. К тому же, если бы вклад $\Delta R_{\text{вод.св.}}$ в константу R_N был сколько-нибудь значительным, то можно было бы ожидать некоторого снижения величины константы R_N при переходе от низших гомологов к высшим вследствие ослабления прочности водородных связей из-за тепловых колебаний частиц с большой массой^{10/}, что в действительности не наблюдается (рис. 1).

Поэтому, полагая, что вклад ΔR обусловлен только взаимодействием алкильной группы с азотом /соотношение (8)/, исключаем его из констант R_N''' , R_N'' и R_N' , т.е. экстраполируем эти константы к значению, соответствующему полному отсутствию алкильных заместителей в аминогруппе (H-NH₂)/рис. 1, пунктирная линия/:

$$R_N^{\circ} = R_N''' - 3\bar{\Delta R} = 2,950 - 3 \cdot 0,269 = 2,143, \quad (9)$$

$$R_N^{\circ} = R_N'' - 2\bar{\Delta R} = 2,688 - 2 \cdot 0,269 = 2,150, \quad (10)$$

$$R_N^{\circ} = R_N' - \bar{\Delta R} = 2,412 - 0,269 = 2,143. \quad (11)$$

Среднее значение аддитивной константы азота:

$$R_{DN}^{\circ} = 2,145 \pm 0,005$$

Теперь определим групповые рефракции первичной, вторичной и третичной аминогруппы, свободные от вкладов, которые вызывают их неаддитивность.

$$R_{D}^{\circ} \text{NH}_2 = R_N^{\circ} + 2R_H = 2,145 + 2 \cdot 1,034 = 4,213. \quad (12)$$

$$R_{D}^{\circ} \text{NHR} = R_N^{\circ} + \Delta\bar{R} + (nR_{\text{CH}_2} + R_H); \quad (13)$$

$$R_{D}^{\circ} \text{NHCH}_3 = R_N^{\circ} + \Delta\bar{R} + (R_{\text{CH}_2} + R_H) = \\ = 2,145 + 0,269 + (4,641 + 1,034) = 8,089. \quad (13a)$$

$$R_{D}^{\circ} \text{N(R)}_2 = R_N^{\circ} + 2\Delta\bar{R} + 2(nR_{\text{CH}_2} + R_H); \quad (14)$$

$$R_{D}^{\circ} \text{N(CH}_3)_2 = R_N^{\circ} + 2\Delta\bar{R} + 2(R_{\text{CH}_2} + R_H) = 2,145 + \\ + 2 \cdot 0,269 + 2(4,641 + 1,034) = 14,033. \quad (14a)$$

Л и т е р а т у р а

1. Б.В.Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Изд. хим. лит., Л., 1960, стр. 322.
2. A.I. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 1825.
3. R.R. Dreisbach. Physical Properties of Chemical Compounds. Vol. 15, 22, 29, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1955-1961.
4. K. Fajans, C.A. Knorr, Ber., 59, 249 (1926).
5. В. Хюккель. Теоретические основы органической химии. ИЛ, М., 1958, т. 2, стр. 149 - 150 и 246.
6. O. Exner, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 31, 3222 (1966)
7. Б.А. Зайцев, Этот сборник, т. 6, вып. 2 (20), 414 (1969).
8. Б.А. Зайцев, А.Х. Узбекова, Этот сборник, т. 6, вып. 4 (22), 1023 (1969).
9. С.С. Бачанов. Структурная рефрактометрия. Изд. Московского ун-та, 1959, стр. 132-135.
10. Т.И. Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Л., 1962, стр. 176.

Molecular Refraction and Structural Effects.
IV. Additive Values of Refraction Constants
of Nitrogen and Amino Group

B.A.Zaitsev

Institute of High Molecular Compounds of the U.S.S.R.
Academy of Sciences, Leningrad

Received November 26, 1969

S u m m a r y

In wellknown additive schemes the refraction constants of nitrogen (amino group) contain, beside the basic additive contributions, variable non-additive ones due to the interaction of an unshared electron pair of nitrogen with alkyl groups in aliphatic amines and with benzene nucleus in aromatic amines.

The following method for obtaining additive values of refraction constants for nitrogen ($R_D^0 N$) and amino group ($R_D^0 NH_2$, $R_D^0 NHR$, and $R_D^0 N(R)_2$) is suggested. At first the constants $R_D^I N$, $R_D^{II} N$, and $R_D^0 N$ (see Table 1) were determined from the refractions of primary, secondary, and tertiary n-aliphatic amines respectively (see Tables 2-4). The uniformity of published data on refractions of homologues was controlled by correlating the R_N constant and the length of the alkyl chain in the homologues (see Fig.1). Statistical treatment of refractions in deducing the constants was carried out from Eq. (1). Then the nature of the ΔR contribution obtained from the atomic constants of nitrogen in Eqs. (2)-(6) was considered. It was shown that the ΔR contribution to the R_N constant is due to the interaction of alkyl groups with the unshared electron pair of nitrogen rather than to the formation of hydrogen bonds in amines (see Eqs. (7) and (8)).

The nitrogen additive constant was obtained by subtracting this contribution from the atomic constants of nitrogen (see Eqs. (9)-(11) and Fig. 1 (dashed line)). It was

subsequently used for estimating the additive constants of primary (see Eq. (12)), secondary (see Eqs. (13) and (13a)) and tertiary (see Eqs. (14) and (14a)) amino groups.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ И ЭФФЕКТЫ СТРОЕНИЯ
 v. АДДИТИВНАЯ ВЕЛИЧИНА РЕФРАКЦИОННОЙ КОНСТАНТЫ
 КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Б.А.Зайцев

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР.
 Ленинград, В-4, В.О., Большой пр. 31.

Поступило 26 ноября 1969 г.

Предложен способ определения константы карбонильной группы ($R_{D\text{C=O}}^{\circ}$), свободной от неаддитивных вкладов. Из рефракций *n*-алифатических альдегидов, метил-*n*-алкилкетонов и ди-*n*-алкилкетонов выведены константы >C=O-группы, из которых был выявлен, а затем исключён рефракционный вклад, обусловленный взаимодействием алкильных (метильных) групп с карбонильной группой. Отбор рефракций гомологов и их статистическая обработка при выведении констант проведены методами корреляционного анализа.

Для выведения константы карбонильной группы (точнее - карбонильного кислорода) Айзенлор^{1/} использовал рефракции 12 альдегидов и кетонов. Сэтрик^{2/} использовал для той же цели 10 метил-*n*-алкилкетонов, а Фогель^{3/} вывел константы $R_{\text{C=O}}$ отдельно из рефракций метилкетонов и диалкилкетонов (табл.1). Очевидно, что константы $R_{\text{O=O}}$, выведенные указанными авторами, содержат, наряду с основным вкладом >C=O-группы, ещё дополнительный вклад, обусловленный взаимодействием алкильных групп с карбонильной группой.

В настоящем сообщении предлагается метод оценки константы $R_{D\text{C=O}}^{\circ}$, свободной от вкладов, вызывающих её неаддитивность. Определим вначале константы $R_{D\text{C=O}}^{\circ}$, $R_{D\text{C=O}}^{\circ}$ и $R_{D\text{C=O}}^{\circ}$ из рефракций *n*-алифатических альдегидов

(табл. 2), метил-н-алкилкетонов (табл. 3) и ди-н-алкилкетонов (табл. 4) соответственно.

Таблица 1.

Константы карбонильной группы, выведенные разными авторами.

$R_{D_{C=O}}$ Айзенлора ^{1/} $R_{C^+} R_O$ (карбонил)	$R_{D_{C=O}}$ Сятрика ^{2/} (из рефракций метил-н-алкил кетонов)	$R_{D_{C=O}}$ Фогеля ^{3/} (из рефракций метил-кетонов)	$R_{D_{C=O}}$ Фогеля ^{3/} (из рефракций диалкил-кетонов)
4,629	4,690 ^{x)}	4,758	4,601

x) Это значение получено из величин $R_{D_{O=O}}^{15} + H_2$ (6,753) и $R_{D_{C=O}}^{10} + H_2$ (6,769) путём приведения их к температуре 20° и вычитания $2 R_H$ (2,068^{4/}).

Таблица 2.

Рефракции н-алифатических альдегидов, которые были использованы при выведении $R'_{C=O}$.

В П/П	н-Алкил (R) R - CHO	R_D^{20} набл.	τ^{20} набл.	1/M	$R'_{D_{C=O}}$ /по ф-ле (1)
1.	C ₂	16,158 ^{5/}	0,27821	0,0172173	4,809
2.	C ₃	20,794 ^{5-7/}	0,28837	0,0138681	4,803
3.	C ₄	25,44 ^{x6,7/}	0,29535	0,0116097	4,806
4.	C ₅	30,065 ^{xx6,8/}	0,30016	0,0099838	4,795
5.	C ₆	34,73 ^{6/}	0,30417	0,0087574	4,819

$$n = 5$$

$$\Sigma \tau = 1,46626; \Sigma M^{-1} = 0,0614363$$

x) Взято среднее значение из R_D^{20} 25,42^{6/} и 25,46^{7/}. По данным^{9/} R_D^{20} валерьянового альдегида 25,472.

xx) Взято среднее значение из R_D^{20} 30,04^{6/} и 30,09^{8/}.

Таблица 3.

Рефракции метил-н-алкилкетонов, которые были использованы при выведении $R_{C=O}''$.

№ п/п	н-Алкил (R) в R-CO-CH ₃	R_D^{20} набл.	τ набл.	1/M	$R_{C=O}''$ /по ф-ле(1)
1.	C ₂	20,679 ^{x)} 10,11/	0,28678	0,0138681	4,688
2.	C ₃	25,328 ^{xx)} 2/	0,29405	0,0116097	4,696
3.	C ₄	29,975 ^{xx)} 2/	0,29927	0,0099838	4,703
4.	C ₅	34,602 ^{xx)} 2/	0,30303	0,0087574	4,689
5.	C ₆	39,239 ^{xxx)} 2/	0,30604	0,0077993	4,685
6.	C ₇	43,891 ^{xxxx)} 2/	0,30857	0,0070302	4,696
7.	C ₈	48,512 ^{xx)} 2/	0,31043	0,0063992	4,674
8.	C ₉	53,173 ^{xxxxx)} 2/	0,31224	0,0058721	4,696
9.	C ₁₀	57,808 ^{xx)} 2/	0,31362	0,0054252	4,689
10.	C ₁₁	62,462 ^{xx)} 2/	0,31491	0,0050416	4,703

$$n = 10 \quad \Sigma \tau = 3,04894; \quad \Sigma M^{-1} = 0,0817866$$

x) Взято среднее значение из R_D^{20} 20,670^{10/} и 20,689^{11/}. По данным^{2/} R_D^{20} метилэтилкетона 20,705 (введена температурная поправка).

xx) Введена температурная поправка.

xxx) Введена температурная поправка. По данным^{10,12/} R_D^{20} метил-н-гексилкетона 39,286 и 39,212 соответственно.

xxxx) Введена температурная поправка. По данным^{13/} R_D^{20} метил-н-гептилкетона 43,943.

xxxxx) Введена температурная поправка. По данным^{13/} R_D^{20} метил-н-нонилкетона 53,223.

Однородность рефракций гомологов, использованных при выведении констант, была проверена с помощью корреляций между константой $R_{C=O}$ и длиной алкила в гомологе (рис. 1) Статистическая обработка рефракций проведена по формуле Экснера^{14/}:

$$R_{C=O} = R_{[C=O + H_2]} - 2 R_H -$$

$$= R_{\text{CH}_2} m_{[\text{C}=\text{O} + \text{H}_2]} / m_{\text{CH}_2} + (\sum \gamma - n R_{\text{CH}_2} / m_{\text{CH}_2}) \times \Sigma M^{-1}; \quad (1)$$

где $m_{[\text{C}=\text{O} + \text{H}_2]}$ - молекулярный вес постоянной части молекул в гомологических рядах; R_{CH_2} и m_{CH_2} - рефракция и молекулярный вес метиленовой группы; γ , M , n - удельные рефракции, молекулярные веса и число гомологов соответственно.

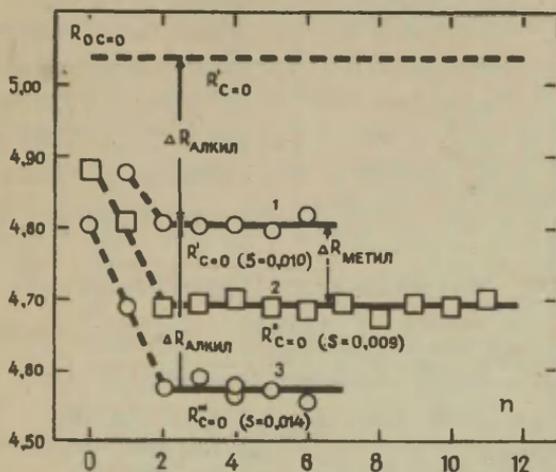


Рис. 1.

Корреляция между константой карбонильной группы и длиной алкила в n -алифатических альдегидах (прямая 1), метилкетонах (прямая 2) и диметилкетонах (прямая 3). Отдельные точки на графике соответствуют значениям констант $R_{\text{C}=\text{O}}$, выведенным из рефракций каждого гомолога в отдельности (приведены в последних колонках таблиц 2-4) по формуле (1), в которой число гомологов $n = 1$; s - средне-квадратичное отклонение точек от прямой, полученное обработкой этих значений констант методом наименьших квадратов.

Таблица 4.

Рефракции ди-н-алкилкетонов, которые были использованы при выведении $R_{C=O}''$.

№ п/п	н-Алкил (R, R') в $R-CO-R'$	20 R_D набл.	τ ²⁰ набл.	1/M	$R_{C=O}''$ /по Ф-ле(1)/
1.	C_2, C_2	25,208 ^{10, 16/}	0,29266	0,0116097	4,576
2.	C_3, C_3	34,505 ^{10/}	0,30217	0,0087574	4,591
3.	C_4, C_2	34,493 ^{13/}	0,30207	0,0087574	4,579
4.	C_5, C_2	39,127 ^{x) 15/}	0,30516	0,0077993	4,572
5.	C_4, C_4	43,762 ^{13/}	0,30765	0,0070302	4,565
6.	C_6, C_2	43,752 ^{13/}	0,30758	0,0070302	4,555

$$n = 6$$

$$\Sigma \tau = 1,81729; \Sigma M^{-1} = 0,0509842$$

х) По данным^{13/} R_D^{20} этил-н-пентилкетона 39,093.

Как видно из рис.1, рефракция карбонильной группы становится постоянной, начиная со второго члена каждого гомологического ряда, а точки, соответствующие значениям констант, полученным из рефракций первых членов гомологических рядов /ацетальдегид (R_D^{20} 11 588^{5/}; $R_{C=O}$ 4,879) и ацетон (R_D^{20} 16,161^{16/}; $R_{C=O}$ 4,811)/ резко отклоняются от корреляционных прямых.

Сопоставляя константы карбонильной группы, выведенные из рефракций альдегидов ($R_{C=O}'$) и кетонов ($R_{C=O}''$, $R_{C=O}$) /табл. 5/ можно заметить, что замена атома водорода, соединённого с карбонильным углеродом (в альдегидах), на алкил (метил) снижает величину константы $R_{C=O}$ (рис.1). Следовательно, вклад ΔR в константу $R_{O=O}$, обусловленный взаимодействием алкильных (метильных) групп с карбонильной группой, имеет отрицательную величину, в отличие от вкладов, обусловленных взаимодействием алкильных групп с кратными углерод-углеродными связями, бензольным кольцом, аминогруппой и т.д.^{17-19/}. Оценим величины вкладов ΔR алкил и ΔR метил в константы $R_{C=O}'$, $R_{C=O}''$ и $R_{C=O}$, полагая, что

$$R'_{C=O} = R^{\circ}_{C=O} + \Delta R^{\text{X}}_{\text{алкил}} \quad (2)$$

$$R^{\circ}_{C=O} = R^{\circ}_{C=O} + \Delta R_{\text{алкил}} + \Delta R^{\text{X}}_{\text{метил}} \quad (3)$$

$$R''_{C=O} = R^{\circ}_{C=O} + 2\Delta R_{\text{алкил}} \quad (4)$$

Тогда

$$\Delta R_{\text{алкил}} = R''_{C=O} - R'_{C=O} = 4,574 - 4,806 = -0,232 \quad (5)$$

$$\Delta R_{\text{метил}} = R''_{C=O} - R^{\circ}_{C=O} = 4,692 - 4,806 = -0,114 \quad (6)$$

Затем определяем аддитивную величину рефракционной константы карбонильной группы ($R^{\circ}_{C=O}$) путём исключения вклада ΔR из констант $R'_{C=O}$, $R''_{C=O}$ и $R'''_{C=O}$, т.е. экстраполяцией этих констант к значению, соответствующему отсутствию алкильных (метильных) заместителей в карбонильной группе ($\overset{\text{H}}{\text{C}}>C=O$) /рис. 1, пунктирная линия/.

$$R^{\circ}_{C=O} = R'_{C=O} - \Delta R_{\text{алкил}} = 4,806 - (-0,232) = 5,038 \quad (7)$$

$$\begin{aligned} R^{\circ}_{C=O} &= R''_{C=O} - (\Delta R_{\text{алкил}} - \Delta R_{\text{метил}}) = \\ &= 4,692 - (-0,232 - 0,114) = 5,038 \quad (8) \end{aligned}$$

$$R^{\circ}_{C=O} = R'''_{C=O} - 2\Delta R_{\text{алкил}} = 4,574 - 2(-0,232) = 5,038 \quad (9)$$

Далее определим рефракции альдегидной и ацильной групп, свободные от неаддитивных вкладов.

$$R^{\circ}_{CHO} = R^{\circ}_{C=O} + R_{\text{H}} = 5,038 + 1,034 = 6,072 \quad (10)$$

х) Допущение о том, что величины вкладов $\Delta R_{\text{алкил(метил)}}$ одинаковы для альдегидов и кетонов даёт возможность произвести лишь приблизительную оценку их величины, т.к., строго говоря, взаимодействия альдегидной и кетонной групп с алкилом (метилом) должны в какой-то степени различаться.

хх) Из рефракций ацетона и ацетальдегида также можно получить значения аддитивной константы $R^{\circ}_{C=O}$:

$$\begin{aligned} R^{\circ}_{C=O} &= R_{C=O}(\text{из рефр. ацетона}) - 2\Delta R_{\text{метил}} = \\ &= 4,811 - 2(-0,114) = 5,039; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R^{\circ}_{C=O} &= R_{C=O}(\text{из рефр. ацетальд.}) - \Delta R_{\text{метил}} = 4,877 - (-0,114) = \\ &= 4,993. \end{aligned}$$

Таблица 5.

Константы карбонильной группы, выведенные нами из рефракций *n*-алифатических альдегидов и кетонов.

$R'_{D\text{C=O}}$ /из рефракций альдегидов (табл. 2)	$R''_{D\text{C=O}}$ /из рефракций метилкето- нов (табл. 3)/	$R'''_{D\text{C=O}}$ /из рефракций ди- <i>n</i> -алкилке- тонов(табл.4)/	$R^{\circ}_{\text{C=O}}$
4,806	4,692	4,574	5,038

$$R^{\circ}_{\text{CO}R} = R^{\circ}_{\text{C=O}} + \Delta R_{\text{алкил (метил)}} + nR_{\text{CH}_2} + R_{\text{H}}, \quad (11)$$

где n - число метиленовых групп в алкиле.

$$\begin{aligned} R^{\circ}_{\text{COCH}_3} &= R^{\circ}_{\text{C=O}} + \Delta R_{\text{метил}} + R_{\text{CH}_2} + R_{\text{H}} = \\ &= 5,038 + (-0,114) + 4,641 + 1,034 = 10,599 \quad (11a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R^{\circ}_{\text{COC}_2\text{H}_5} &= R^{\circ}_{\text{C=O}} + \Delta R_{\text{алкил}} + 2R_{\text{CH}_2} + R_{\text{H}} = \\ &= 5,038 + (-0,232) + 2 \cdot 4,641 + 1,034 = 15,122 \quad (11b) \end{aligned}$$

Л и т е р а т у р а

1. F.Eisenlohr, Z.phys.Chem., 55,600,1910.
2. P.Ceuterick, Bull.Soc.Chim.Belges, 45,553,1936.
3. A.I.Vogel, J.Chem.Soc., 1948,1814.
4. Б.А.Зайцев.Этот сборник,6, вып.2(20),398,1969.
5. T.E.Smith,R.F.Bonner, I.Eng.Chem., 43,1169(1951).
6. T.Kyte,G.H.Jeffery,A.I.Vogel,J.Chem.Soc., 1960,4454.
7. D.I.Coomber,I.R.Partington,J.Chem.Soc., 1938,1444.
8. P.Bruylants,Bull.Soc.Chim.Belges, 41,333,1932.
9. P.Bruylants,L.Ernould, *ibid*, 41,284,1932.
10. D.Cowan,G.H.Jeffery,A.I.Vogel,J.Chem.Soc., 1940,171.

11. Selected Values of Properties of Hydrocarbons, Amer. Petrol. Inst., Research Project 44, Washington, 1950.
12. J. Verhulst, C. Glorieux, Bull. Soc. Chim. Belges, 41, 501, 1932.
13. A. I. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 610.
14. O. Exner, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 31, 3222 (1966)
15. Y. R. Naves, Helv. Chim. Acta, 26, 1035 (1943).
16. R. R. Dreisbach, R. A. Martin, Ind. Eng. Chem., 41, 2879 (1949).
17. Б. А. Зайцев. Этот сборник, 6, вып. 2 (20), 414, 1969.
18. Б. А. Зайцев, А. Х. Узбекова, Этот сборник, 6, № 4 (22), I023 (1969).
19. Б. А. Зайцев. Этот сборник, 6, № 4 (22) I034 (1969).

Molecular Refraction and Structural Effects.
V. Additive Value of Refraction Constant of
Carbonyl Group

B.A.Zaitaev

Institute of High Molecular Compounds of the U.S.S.R.
Academy of Sciences, Leningrad

Received November 26, 1969

S u m m a r y

The constant for carbonyl group determined by well-known methods (see Table 1) contains beside the main additive contribution of the C=O-group ($R_D^0 C=O$) a supplementary contribution due to the interaction of the alkyl (methyl) group with the carbonyl one (ΔR) (see Eqs. (2)-(4)).

The following method is suggested for obtaining the additive value of the refraction constant of carbonyl group ($R_D^0 C=O$). At first the constants $R_D^I C=O$, $R_D^{II} C=O$, and $R_D^{III} C=O$ were determined from the refractions of n-alkiphatic aldehydes (see Table 2), methyl-n-alkylketones (see Table 3), and di-n-alkylketonee (see Table 4), respectively. The homogeneity of refractions of the homologues used in deriving the constants was checked using the correlation between the constant $R_D C=O$ and the length of the alkyl chain in the homologue (see Fig. 1). Statistical treatment of the refractions was conducted from Exner's formula (see Eq. (1)). The refraction of carbonyl group was found to be stable beginning from the second term of every homologous series. A comparison of the constants $R_C^I C=O$, $R_C^{II} C=O$, and $R_C^{III} C=O$ (see Fig. 1 and Table 5) showed that the replacement of one hydrogen atom bonded with the carbonyl group by an alkyl (methyl) group decreases the constant of this group. The contributions ΔR_{alkyl} (see Eq. (5)) and ΔR_{methyl} (see Eq. (6)) due to the interactions of the carbonyl group with the alkyl and methyl groups, respectively, were determined from these constants.

When the contribution $\Delta R_{\text{alkyl(methyl)}}$, which has a negative value, was subtracted from the constants $R_{\text{C=O}}^I$, $R_{\text{C=O}}^{II}$, and $R_{\text{C=O}}^{III}$ (see Eqs. (7)-(9) and Fig. 1 (dashed line)) the additive constant of the carbonyl group ($R_{\text{C=O}}^D$) was obtained. Subsequently constant $R_{\text{C=O}}^D$ and the contributions $\Delta R_{\text{alkyl(methyl)}}$ were used for determining the additive values of constants for the aldehyde (CHO) and ketone (COCH₃ and COR) groups.

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДАНТОИНА

IV. Строение нейтральных молекул и анионов замещенных 5-бензилиденгидантоинов

Б.А.Ивин, Г.В.Рутковский, В.А.Кириллова,
Е.Г.Сочилин

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Поступило 29 ноября 1969 г.

м- и п-Замещенные 5-бензилиденгидантоины в кристаллическом состоянии и в растворах разной полярности (вода, спирты, диоксан, ДМСО) существуют преимущественно в дикарбонильной форме. Анионы этих соединений образуются при отрыве протона от N_3 , а делокализация отрицательного заряда в них ограничена системой ${}^{\delta-}O = C_2 = N_3 = C_4 = O^{\delta-}$. Значения pK_a исследуемых гидантоинов хорошо коррелируются с σ^- -константами Брауна и Мак-Даниэля. Величины bathochromных сдвигов длинноволновых максимумов поглощения в УФ-спектрах нейтральных молекул и анионов этих соединений хорошо коррелируются с σ_c^+ константами заместителей. Это указывает на наличие прямого полярного сопряжения п-заместителей (+С) с $C_4=O$ группой первых и атомом C_4 последних. Очевидно, что атом C_4 в анионе гидантоинов (I-XII) является в некоторой степени электрофильным.

Изучение строения нейтральных молекул и анионов замещенных 5-бензилиденгидантоинов необходимо при исследовании механизма реакции их щелочного гидролиза, так как

и те и другие могут выступать в качестве реагирующих частиц. Ранее было показано¹, что незамещенный 5-бензильденгидантоин (УІ) в кристаллическом состоянии и в растворах различной полярности (в протонных и апротонных растворителях) существует преимущественно в дикарбонильной форме. Анион его образуется при отрыве протона от атома азота N_3 , причем отрицательный заряд делокализуется в системе связей $^{\ominus}O \rightleftharpoons C_2 \rightleftharpoons N_3 \rightleftharpoons C_4 \rightleftharpoons O^{\ominus}$. Данная работа посвящена изучению строения нейтральных молекул и анионов 5-бензильденгидантоинов с заместителями в м- и п-положениях бензольного кольца (I-Y, УП-ХП).

В ИК-спектрах кристаллических образцов исследуемых гидантоинов наблюдаются полосы ν_{NH} (3500 - 3000 cm^{-1}), $\nu_{C=O}$ (1800 + 1660 cm^{-1}) и $\nu_{C=C}$ (вблизи 1660-1650 cm^{-1}), аналогичные полосам в спектре незамещенного соединения (УІ). Кроме того, в этих спектрах отсутствуют полосы, которые можно было бы отнести к валентным и деформационным колебаниям ОН-групп. В области 1600 + 1530 cm^{-1} имеются две полосы, интенсивность которых заметно меняется при изменении заместителя в бензольном кольце, причем в случае электронодонорных заместителей она больше и возрастает с увеличением силы заместителя. Подобные по положению и интенсивности полосы наблюдаются в спектрах соответствующих бензальдегидов и других производных бензола и отнесены к ν_{C-C} _{ар}². Следовательно, можно исключить образование монооксиформы гидантоина, в которой такие полосы относились бы к $\nu_{C=O}$ и $\nu_{C=N}$. Кроме того, монооксиформа стабилизировалась бы больше электрооакцепторными заместителями и изменение интенсивностей полос 1600 и 1530 cm^{-1} имело бы обратный характер. Таким образом, можно утверждать, что гидантоины (I-Y, УІ-ХП) имеют в кристаллическом состоянии дикетостроение.

Т а б л и ц а I

УФ-спектры замещенных 5-бензилденгидантоинов (I-ХII)^{а)}

№	R	pK _a		Нейтральная молекула		Анион	
		50% водный раствор	всегда ^{в)}	λ _{макс} нм	ε	λ _{макс} нм	ε
I	п-N(C ₂ H ₅) ₂	10.14	9.03	236 403	6450 28600	248 375	13600 26800
II	п-N(CH ₃) ₂	10.08	8.95	237 390	7350 23400	248 368	14800 24600
III	п-OCH ₃	9.84	8.66	228 337	9800 13600	234 336	9700 10260
IV	п-CH ₃	9.74	8.59	228 329	10800 26300	233 331	10100 23400
V	мп-ди-OCH ₃	9.72	-	232 344	4350 19300	245 340	6800 19000
VI	H	9.67	8.49	226 318	9950 22900	276 324	6750 19600
VII	п-Cl	9.59	-	226 326	10950 25900	232 330	7950 23600
VIII	п-Br	9.53	8.41	226 326	12100 27500	232 330	8200 24500
IX	п-J	9.60	-	232 328	12400 24900	238 334	13100 27600
X ^{г)}	м-Cl	9.50	-	232 318	12750 21800	238 326	4200 15000
XI	м-Br	9.48	8.32	234 319	10900 19300	242 328	10100 18800
XII	м-NO ₂	9.30	8.14	230 314	13500 19300	272 322	14650 15600

Примечания: а) Спектры гидантоинов в воде, спирте и диоксане идентичны. б) Измерены потенциометрически. в) Измерены спектрофотометрически. г) В спектрах анионов соединений VII-ХII имеется плечо вблизи 270+275 нм.

Близость величин pK_a этих соединений и подобие их УФ-спектров (табл. I) позволяют предполагать, что в водных, спиртовых и диоксановых растворах они также существуют преимущественно в дикарбонильной форме. Батохромный сдвиг длинноволнового максимума поглощения $\Delta \nu_{\text{макс}}$, который относится ³ к $\pi-\pi^*$ переходам в системе сопряжения бензилиденовой группировки и $C_4 = O$, в спектрах гидантоинов с электронодонорными заместителями в п-положениях бензольного кольца хорошо коррелируется и с электрофильными^{4,5} константами заместителей σ^+ и с σ^- -константами⁶ Брауна и Мак-Даниэля ($n \approx 5$, $\rho = -78.2 \cdot 10^2$, $\tau = -0.992$). Это понятно, так как подобные заместители (+C) находятся в прямом полярном сопряжении с $C_4 = O$ группой гидантоинового кольца (-C), а σ^- -константы Брауна и Мак-Даниэля включают существенный вклад полярного сопряжения этого же типа. В то же время электроноакцепторные заместители мало влияют на положение длинноволнового максимума поглощения, причем сдвиги этой полосы не коррелируются с указанными выше σ^- -константами. Это позволяет сделать вывод о том, что электронодонорные заместители в п-положениях влияют на энергию $\pi-\pi^*$ перехода в основном посредством прямого полярного сопряжения. Действительно, исключение индукционного влияния заместителей путем применения констант $\sigma_c^+ = \sigma^+ - \sigma_f^-$, описывающих только π -электронные взаимодействия в системе сопряжения, дает хорошую корреляцию (рис. I) $\Delta \nu_{\text{макс}}$ в зависимости от заместителя в м- и п-положениях бензольного кольца, корреляционное уравнение при этом имеет вид

$$\Delta \nu_{\text{макс}} = -(37.5 \pm 1.0) \cdot 10^2 \quad (I)$$

В ИК-спектрах растворов гидантоинов (I-У, УП-ХП) в диоксане, водном диоксане и спирте в области 1800-1400 см^{-1} сохраняются обе полосы валентных колебаний карбонил-ов, $\nu_{C=O}$ и полосы вблизи 1600 и 1530 см^{-1} , обусловлен-

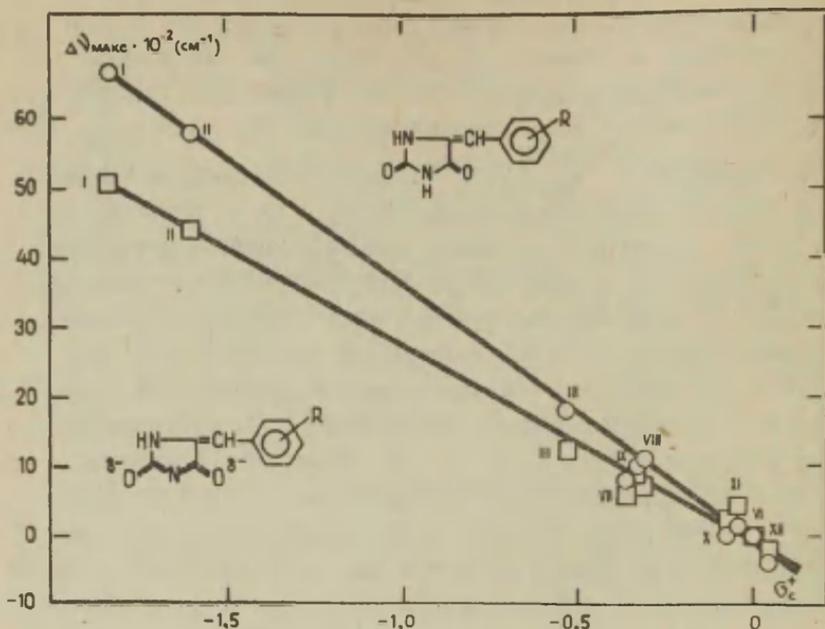


Рис. 1. Зависимость $\Delta\nu_{\text{макс}}$ в УФ-спектрах нейтральных молекул (O) ($n=11$, $p=37.5 \cdot 10^2$, $r=0.995$, $s=0.7 \cdot 10^2$) и анионов (□) ($n=11$, $p=-27.8 \cdot 10^2$, $r=0.998$, $s=0.6 \cdot 10^2$) замещенных бензильденгидантоинов (положение заместителей в бензольном кольце см. по соответствующим R в таблице I).

ные колебаниями бензольного кольца. При этом изменение положения и интенсивности карбонильных полос такое же, как и в случае незамещенного гидантоина (VI)^I. Полосы 1600 и 1530 см^{-1} , как и следовало ожидать, практически не изменяются ни по положению, ни по частоте и имеют такой же вид, как и в спектрах соответствующих кристаллических образцов.

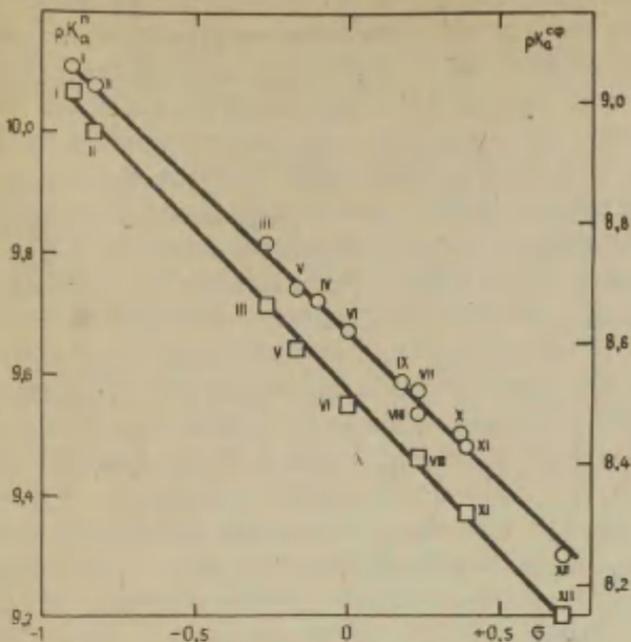


Рис.2. Зависимость pK_a замещенных 5-бензилиденгидантоинов, определенных потенциометрически в 50% водном диоксане (O) ($n=I, 2, \rho=0.502, \tau=0.996, \delta=0.016$) и спектрофотометрически в воде (D) ($n=8, \rho_2=0.538, \delta_1=0.997, \delta_2=0.04$). (Положение заместителей в бензольном кольце см. по соответствующим №№ в таблице I).

Анионы замещенных в бензольном кольце 5-бензилиденгидантоинов (I-Y, УП-ХП) построены аналогично аниону незамещенного гидантоина (УI)⁻. В ИК-спектрах этих соединений в 0.1 н. NaOD в D_2O и 0.1 н NaOC₂H₅ в спирте отсутствуют полосы $\nu_{C=O}$, сохраняется ν_{C-C} и появляется новая интенсивная полоса в области 1590-1570 cm^{-1} , обусловленная колебаниями системы связей $O=C_2=N_3=C_4=O$ ⁻. Значение pK_a соединений (I-Y, УП-ХП) в 50% водном диоксане и в воде (таб. I) хорошо коррелируются с σ -константами заместителей

Брауна и Мак-Даниэля в м- и п-положениях бензольного кольца (рис.2). Как видно, абсолютная величина константы мала, что указывает на значительную удаленность реакционного центра от заместителя и косвенно подтверждает отрыв протона от N_3 при ионизации. Близость величин ρ и ρ_1 позволяет предполагать одинаковое строение анионов в средах разной полярности. Это подтверждается совпадением ИК-спектров анионов 5-бензилиденгидантоинов (П-ХП) в различных средах (вода, спирт, водный диоксан). Разница в величинах pK_a (примерно в I единицу) при этом объясняется различием сольватации и нейтральных молекул и анионов разными растворителями. Это подтверждается сохранением формы и лишь небольшим сдвигом полос в ИК-спектрах анионов-соединений (I-V, VI-ХП) в 0.1 н. NaOD, 0.1 н. $NaOC_2H_5$ и 0.1 н. NaOD в 50% водном диоксане.

На основании найденных корреляций рассчитаны уравнения pK_a замещенных 5-бензилиденгидантоинов в 50% водном диоксане $pK_a = (9.67 \pm 0.05) - (0.50 \pm 0.02)\sigma$ (2) и в воде $pK_a = (8.49 \pm 0.05) - (0.54 \pm 0.03)\sigma$ (3).

Положение длинноволнового максимума поглощения ($\Delta\nu'_{\text{макс}}$) в спектрах анионов исследуемых гидантоинов, который в данном случае обусловлен $\pi - \pi^*$ переходами в системе сопряжения бензилиденовой части с фрагментом $O = C_2 = N_3 = C_4 = O^{6-}$, хорошо коррелируется с σ_c^+ -константами заместителей в м- и п-положения бензольного кольца (рис.1). Таким образом, и в анионах гидантоинов (П-ХП) имеет место прямое полярное сопряжение электронодонорных заместителей с (-C)-реакционным центром. В качестве последнего может выступать только атом C_4 гидантоинового кольца, имеющий, по-видимому, в анионе некоторый дефицит электронов. Корреляционное уравнение для имеет вид:

$$\Delta\nu'_{\text{макс}} = -(27.8 \pm 0.8) \cdot 10^2 \cdot \sigma_c^+ \quad (\text{см}^{-1}) \quad (4)$$

Таким образом, анионы замещенных 5-бензилиденгидантоинов (П-ХП) образуются при отрыве протона от N_3 , а делокализация отрицательного заряда ограничена системой связей

$\delta^- \text{O} \approx \text{C}_2 \approx \text{N}_3 \approx \text{C}_4 \approx \text{O}^{\delta-}$ подобно гидантоину (VI)¹ так, что атом C_4 остается в некоторой степени электрофильным, а следовательно, может быть чувствителен к нуклеофильной атаке.

Экспериментальная часть

УФ-спектры веществ сняты на спектрофотометре СФ-4А при концентрациях растворов $10^{-4} + 10^{-5}$ м в фосфатных буферах (рН 4+6) и в 0.1 н. NaOH (рН 13). ИК-спектры записаны на спектрометре ИКС-14А с призмами NaCl и LiF. Твердые образцы приготавливались в виде суспензий в вазелиновом и перфторвазелиновом маслах. Растворы снимались в кюветках из CaF_2 при толщине слоя 0.05 мм. Значения pK_a определены спектрофотометрически в воде при вышеуказанных концентрациях растворов в фосфатных (рН 6+8) и глициновых буферах (рН 8+10) и потенциометрически в 50% водном диоксане на потенциометре ЛПМ-60М со стеклянным и хлорсеребряным электродами при концентрации растворов 10^{-3} м и титрантов 10^{-1} м.

Вещества (I-XII) получены кислотной⁸ или основной⁹ конденсацией соответствующего бензальдегида и гидантоина. Все синтезированные гидантоины очищались перекристаллизацией до постоянных экстинкций в УФ-спектре и температуры плавления, последняя во всех случаях совпадала с приводимой в литературе. Индивидуальность соединений подтверждена данными бумажной и тонкослойной хроматографии. Методом⁸ получены ранее неизвестные п-диметиламино- и п-диэтиламино-бензилиденгидантоины (II, I) (табл.2), т.пл. 248° и 240° , соответственно, после перекристаллизации из диоксана.

Таблица 2

№	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
	С	Н	N		С	Н	N
II	63.0	5.85	17.90	$C_{12}H_{13}N_3O_2$	62.40	5.64	18.20
I	64.89	6.98	16.26	$C_{14}H_{17}N_3O_2$	64.90	6.56	16.22

Авторы выражают глубокую благодарность микроаналитической лаборатории под руководством Н.В.Малининой за проведение элементарного анализа и Н.А.Сморыго за снятие и интерпретацию ИК-спектров.

Литература

1. Г.В.Рутковский, Б.А.Ивин, В.А.Кириллова, Н.А.Сморыго, Е.Г.Сочилин, ЖОХ, в печати.
2. Л.Белами. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, М., (1963).
3. R.E.Stuckey, J.Chem.Soc., 1949, 207.
4. H.C.Brown, Y.Okamoto, J.Am.Chem.Soc., 80, 4979 (1958).
5. В.В.Синев, Диссертация, Ленинград, 1966.
6. D.H. Mc Daniel, H.C.Brown, J.Org.Chem., 23, 420 (1958).
7. Ю.А.Жданов, В.И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии, Из-во РГУ, 199 (1966).
8. H.L.Wheeler, G.Hoffman, Am.Chem.J., 45, 368 (1911).
9. A.P.Phillips, J.G.Murphy, J.Org.Chem., 16, 954 (1951).

Unsaturated Hydantoin Derivatives. IV Structure of Neutral Molecules and Anions of Substituted 5-Benzalhydantoin

B.A.Ivin, G.V.Rutkovsky, V.A.Kirillova, E.G.Sochilin
Leningrad Lenseviet Technological Institute

Received November 29, 1969

S u m m a r y

The structure of neutral molecules and anions of m- and p-substituted 5-benzalhydantoin have been investigated by IR- and UV-spectra and correlation analysis. The neutral molecules of these compounds have dicarbonyl forms in solid and in different solvents (water, alcohols, dioxan). Anions of above hydantoin are formed by means of breaking of N_3H bonds but not by addition of hydroxyl-ion to carbonyl groups. The delocalization of negative charge of anions is limited by the system $\overset{\ominus}{O} - O_2 - N_3 - C_4 - O^{\ominus}$.

The pK_a -values of substituted hydantoin in water and in 50% water-dioxan are found to correlate well with σ -constants. For water $pK_a = (8.49 \pm 0.05) - (0.50 \pm 0.002)$ and for 50% water-dioxan $pK_a = (9.67 \pm 0.05) - (0.54 \pm 0.03)$. The bathochromic shifts of maxima in UV-spectra of neutral molecules ($\Delta\nu_{max}$) and anions ($\Delta\nu'_{max}$) of studied hydantoin are correlated with σ_C^+ $\Delta\nu_{max} = -(37.5 \pm 1.0) \times 10^2 \sigma_C^+$ (cm^{-1}) and $\Delta\nu'_{max} = -(27.8 \pm 0.8) \times 10^2 \sigma_C^+$ (cm^{-1}). These correlations are explained assuming the deficit of π -electrons on C_4 both in neutral molecule and in anion of 5-benzalhydantoin.

ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫЕ 1-АМИНОАНТРАХИНОНА. 1. ОСНОВНОСТЬ
1-АМИНОАНТРАХИНОНА И ЕГО ХЛОПРОИЗВОДНЫХ.

Д.Е.Герасименко, С.С.Траченко, Я.Б.Штейнберг.

Рубежанский филиал научно-исследовательского
института органических полупродуктов и красителей.

Поступило 3 декабря 1969 г.

Спектрофотометрическим методом определена основ-
ность 1-аминоантрахинона, его 2-хлор, 4-хлор и
2,4-дихлорпроизводных.Найденные величины pK_a (соответственно равны
0,57; -0,21; - 2,22; -2,56) сопоставлены с pK_a
анилина и его хлорзамещенных. Установлено наличие
линейной корреляции.

Приступая к изучению механизма хлорирования 1-ами-
ноантрахинонов, мы предполагали, что течение этой реак-
ции в немалой степени зависит от основности исходного
и промежуточных продуктов. Вместе с тем, в литературе
совершенно отсутствовали данные об основности соедине-
ний антрахинонового ряда [1], за исключением незамещен-
ного антрахинона [2].

В связи с этим в настоящей работе мы исследовали
основность 1-аминоантрахинона (I) и его 4-хлор (II),
2-хлор (III) и 2,4-дихлор (IV) - замещенных.

Определение основности соединений (I) - (IV) прово-
дилось спектрофотометрическим методом, растворитель -
уксусная кислота, протонирующий агент - 100%-ная серная
кислота [3,4]. Значения функции кислотности (H_0) сер-
ной кислоты в уксусной кислоте получены интерполяцией
литературных данных [3,4].

Предварительными опытами установлено, что в уксу-
нокислых растворах, содержащих 0,02-19,7% серной кисло-
ты спектры аминов (I) - (IV) не изменяются во времени,
т.е. в выбранных условиях необратимых превращений не
наблюдается.

С целью проверки точности выбранной методики нами была измерена основность о-нитроанилина, рКа оказалось равным -0,23, по [4] рКа названного амина равно -0,17; по [5] -0,29.

Кривые поглощения растворов изучаемых аминов в уксуснокислых растворах серной кислоты различных концентраций имеют вид аналогичный, представленному на рис.1 (для 4-хлор-1-аминоантрахинона), и четко выраженный изобестическую точку.

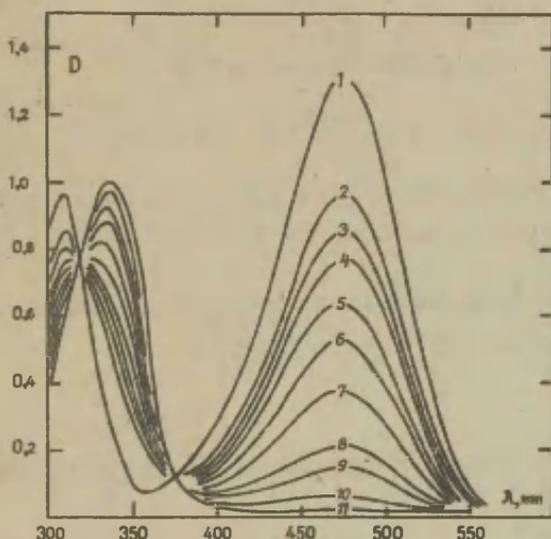
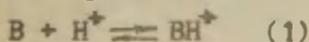


Рис.1. Кривые поглощения 1-амино-4-хлорантрахинона в растворах серной кислоты в ледяной уксусной:

- 1 - в ледяной уксусной кислоте, 2-0,016% H_2SO_4 ;
- 3 - 0,023% H_2SO_4 ; 4-0,034% H_2SO_4 ; 5-0,052% H_2SO_4 ;
- 6 - 0,077% H_2SO_4 ; 7-0,136% H_2SO_4 ; 8-0,264% H_2SO_4 ;
- 9 - 0,407% H_2SO_4 ; 10-0,79% H_2SO_4 ; 11-1,5% H_2SO_4 .

Протонирование 1-аминоантрахинонов протекает по схеме:



Зависимость $\lg \frac{[BH^+]}{[B]}$ от (-Но) [6] для аминов (1) - (1У) изображается параллельными прямыми с угловым коэф-

фициентом близким к единице (рис. 2).

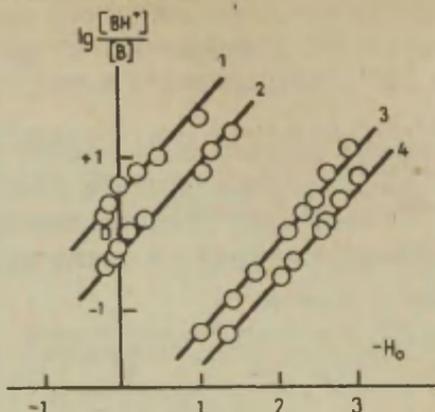


Рис.2. Зависимость $\lg \frac{[BH^+]}{[B]}$ от $-N_0$ для:

1 - аминоантрахинона (1); 4-хлор-1-аминоантрахинона (2);
2-хлор-1-аминоантрахинона (3); 2,4-дихлор-1-аминоантрахинона (4).

В табл. 1 приведены величины pK_a аминов, рассчитанных по формуле: $pK_a = N_0 + \lg \frac{[BH^+]}{[B]}$ (2)

Таблица 1

Основность 1-аминоантрахинона и его хлорпроизводных в системе $AcOH-H_2SO_4$ при $20,0 \pm 0,5^\circ C$.

№	Соединение	pK_a
1	1-аминоантрахинон	$+0,57 \pm 0,04$
II	4-хлор-1-аминоантрахинон	$-0,21 \pm 0,02$
III	2-хлор-1-аминоантрахинон	$-2,22 \pm 0,05$
IV	2,4-дихлор-1-аминоантрахинон	$-2,56 \pm 0,04$
V	о-нитроанилин	$-0,23 \pm 0,01$

Расчет pK_a проводили для нескольких значений λ (450, 460, 470, 480 нм), выбранных в области, близкой к

$\lambda_{\text{макс}}$ нейтральной формы амина. Выбор указанных значений λ объясняется значительными изменениями D при этих длинах волн в зависимости от смещения равновесия, выраженного уравнением (2).

При каждой из указанных длин волн вычислено значение $\lg \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$ для различных концентраций серной кислоты (см. табл. 2).

Таблица 2.

Значение индикаторного отношения $\lg \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$ (2)

1-аминоантрахинона и его хлорпроизводных в системе $\text{AcOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ($20, 0 \pm 0,5^\circ\text{C}$).

% H_2SO_4	$\lg \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$	% H_2SO_4	$\lg \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$
2,4-дихлор-1-аминоантрахинон		1-аминоантрахинон	
0,57	-1,365	0,019	+0,263
2,27	-0,562	0,028	+0,400
2,87	-0,408	0,054	+0,640
5,16	+0,021	0,072	+0,810
6,00	+0,199	0,120	+0,967
8,17	+0,435	0,250	+1,584
11,40	+0,787		
19,72	+1,803		
2-хлор-1-аминоантрахинон		4-хлор-1-аминоантрахинон	
0,3	-1,297	0,016	-0,433
0,72	-0,867	0,023	-0,260
1,27	-0,541	0,034	-0,138
2,50	-0,063	0,052	+0,037
3,79	+0,274	0,077	+0,190
4,29	+0,453	0,136	+0,450
6,15	+0,811	0,264	+0,823
8,15	+1,170	0,407	+1,120
11,5	+1,499	0,790	+1,279
		1,500	+1,591

Как и следовало ожидать, наибольшей основностью обладает 1-аминоантрахинон ($pK_a = +0,57$). Введение в положение 4 антрахинонового ядра атома хлора снижает pK_a на 0,78 единиц pK . Интересно отметить, что введение атома хлора в положение 2 резко снижает основность ($pK_{aII} = -2,22$). Еще более низкую основность имеет 2,4-дихлор-1-аминоантрахинон ($pK_{aIV} = -2,56$).

Неожиданно низкое значение pK_a для соединения (III) можно, по-видимому, объяснить по аналогии с pK_a галоидзамещенных анилинов [7] наличием "орто-эффекта", вызванного как водородной связью, так и первичными стерическими эффектами (F-напряжением).

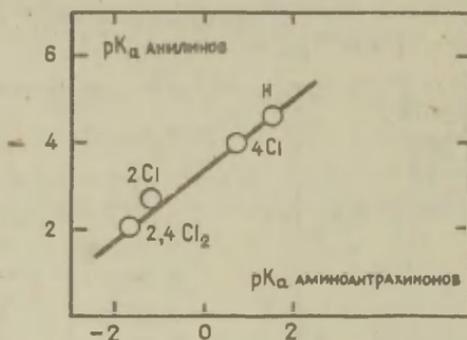


Рис.3. Зависимость между значениями pK_a хлорзамещенных анилинов и pK_a соответствующих аминоантрахинонов.

Сопоставление найденных значений pK_a для 1-аминоантрахинонов (1) - (IV) с известными в литературе [8-10] pK_a для анилина и его соответствующих хлорзамещенных представлено на рис.3. Учитывая, что измерение pK_a анилинов проведено по различным методикам, вычисленная нами величина коэффициента корреляции $r = -0,993$ ($s = 0,005$) отражает с достаточной точностью линейную корреляцию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Амин (1) - (1У) очищали многократной перекристаллизацией из хлорбензола. Все используемые препараты имели температуры плавления, соответствующие литературным данным.

Уксусную кислоту "х.ч." очищали по [11]. 100,0±0,1% серную кислоту готовили смешением концентрированной серной кислоты "х.ч." с 60%-ным "х.ч." олеумом.

Все намерения проводились на спектрофотометре СФ-4 при 20,0±0,5°C, толщина слоя раствора 1 см.

Для приготовления одинаковых навесок аминов (1) - (1У) по аналогии с [12], 50 мг соответствующего амина растворяли в 100 мл х.ч. бензола, аликвотные объемы раствора (5 мл) переносили в калиброванные мерные колбы (емкостью 50 мл), предварительно взвешенные на аналитических весах (вес - $A/2$). Бензол упаривали досуха, в колбы добавляли соответствующие количества 100%-ной серной кислоты, взвешивали ($A_1/2$), дополняли уксусной кислотой до метки и снова взвешивали ($B/2$). Прцентное содержание серной кислоты рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{A_1 - A}{B - A} \cdot 100\%.$$

Спектрофотометрические измерения проводили после тщательного перемешивания и выдержки в течение 1-2 часов.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Paul, F. A. Long, Chem. Revs., 57, 1 (1957).
М.И.Винник, Успехи химии, 35, 1922 (1966).
Э.М.Арнетт "Количественное сравнение слабых органических оснований", в книге "Современные проблемы физической органической химии", Изд-во "Мир", 1967, стр. 195.
Д.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, 5, вып.2 (16), 489, (1968).

2. L. P. Hammett, A. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 54, 2721, 4239.
3. M. A. Paul, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc. 58, 2182 (1936).
4. N. F. Hall, W. F. Spengemann, J. Am. Chem. Soc., 62, 2489 (1940).
5. K. N. Vascombe, R. P. Bell, J. Chem. Soc., 1959, 1096.
6. С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, Ю. Н. Суров, В. Ф. Лаврушин, ХГС, 1968, 204-208.
7. D. H. McDaniel, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 77, 3756 (1955).
8. M. Kilpatrick, C. A. Arenberg, J. Am. Chem. Soc., 75, 3812 (1953).
9. R. G. Bates, G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, 37, 1069 (1954).
10. N. F. Hall, J. Am. Chem. Soc., 52, 5115 (1930).
11. K. J. Orton, A. E. Bradfield, J. Chem. Soc., 1927, 983.
12. А. И. Толмачев, ЖОХ, 37, 369 (1967).

Halogenated I-Aminoanthraquinones.
I. Basicity of I-Aminoanthraquinone
and Its Chloroderivatives

Yu.Ye.Gerasimenko, S.S.Tkachenko, Ya.B.Shteinberg

The Rubezhansk Branch of Investigation-Research
Institute of Organic Semi-Products and Dyestuffs

Received December 3, 1969.

S u m m a r y

The ionization constants of I-aminoanthraquinone and its 2-chloro-, 4-chloro-, and 2,4-dichloroderivatives in acetic acid (at $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$) by spectrophotometric method have been determined.

The pK_a -values (see Table 1) have been calculated according to Eq. (2). The applicability of this equation is illustrated by Fig. 2. A good correlation ($r=0.993$; $s=0.005$) between pK_a -values of I-aminoanthraquinone derivatives and that of the derivatives of aniline have been found (see Fig. 3).

ЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ЗАПРОСОВ.

Э.А.Гейвандов, Г.Э.Влздуц, Л.С.Эфрос

Научно-исследовательский институт органических
полупродуктов и красителей (НИОПиК) г.Москва

Всесоюзный институт научной и технической ин-
формации (ВИНИТИ) г.Москва.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета.

Поступило 8 октября 1969 г.

Описывается систематика структурно-химических вариаций для порождения семейств родственных соединений с помощью ЭВМ. Предлагается формулировать запрос из двух частей: 1) задания исходного соединения, 2) задания дополнительных условий, определяющих класс запрашиваемых соединений. Дополнительные условия выражаются с помощью переменных, характеризующих различные структурные элементы - связность фрагмента, сопряжение, геометрию кольцевой системы и т.д.

В отличие от принятого в ряде машинных информационно-поисковых систем формального определения семейства родственных соединений, как множества химических графов, содержащих данный фрагмент в качестве подграфа, предлагаемый подход позволяет проводить дискриминацию между формальным и представительным (с точки зрения данного запроса) вхождением фрагмента.

Изучение связи химической структуры органических соединений с их свойствами является одной из важнейших задач органической химии. В связи с расширением областей применения органических соединений задача направленного поиска веществ

с заданными свойствами приобретает также особую практическую актуальность. Как известно, в настоящее время отсутствуют достаточно законченные теории по связи химической структуры со свойствами и подобный поиск веществ ведется с использованием различных полуэмпирических (лишь частично теоретически обоснованных) закономерностей. Это обстоятельство, а также постоянно возрастающий поток химической информации делает целесообразным разработку таких специализированных информационно-поисковых систем с применением ЭВМ, которые были бы максимально приспособлены к методам решения задач химиком-исследователем и в какой-то степени моделировали наиболее простые, поддающиеся формализации стороны этих методов. Целью данной работы является попытка разработки логических схем, позволяющих моделировать на ЭВМ некоторые алгоритмы принятия решения химиком при поиске веществ с заданными спектральными свойствами. Подход, сходный с применяемым в данной работе, использовался одним из авторов (Владуц Г.Э.) при определении понятия класса органических соединений в терминах теории графов¹. Ряд вопросов, родственных рассматриваемым, анализировался также в работе Пальма². Здесь же речь идет о разработке систематики структурно-химических вариаций, которая, с одной стороны, была бы пригодна для машинной реализации и, с другой стороны, была бы близка к существующему и привычному для химика языку сравнения структурных формул.

Пусть дано множество статей, характеризующихся тем, что в них приводится набор соединений с их спектрами и какие-либо замечания по корреляции типа "структура-спектр". Как известно, число таких статей велико, причем почти в каждой статье приводятся особым образом подобранные "сравнимые соединения", как правило, с постепенно меняющейся (от одного соединения к другому) структурой, с вариацией одного или нескольких структурных факторов. Это семейство родственных соединений с целесообразно подобранным и измеримым различием в структурах членов семейства мы будем

впредь называть химическим рядом.

При корреляционных оценках в таких статьях, вариация в спектре, как правило, также характеризуется набором переменных - сдвиг максимума поглощения (батохромный или гипсохромный), появление новых полос или исчезновение старых, уширение (сужение) полосы, появление (исчезновение) тонкой структуры и т.д. Таким образом, подобные исследования предполагают проведение нескольких этапов работ:

- 1/ формирование химического ряда;
- 2/ измерение спектров поглощения и регистрация различий в них;
- 3/ сравнение вариации в спектре с вариациями в структуре и взаимное соотнесение этих вариаций (составление корреляционных матриц);
- 4/ теоретическая (точнее теоретико-эмпирическая) интерпретация этого соотнесения в соответствии с существующими воззрениями.

Пусть перед химиком стоит задача нахождения соединения, обладающего заданными спектральными свойствами.

На рис. 1 представлена блок-схема, отражающая в общем виде различные этапы решения этой задачи. Компаратор 1 осуществляет отбор из множества исследованных соединений претендентов, удовлетворяющих запросу, а в случае отсутствия таковых, отбор соединений, спектры которых наиболее близко подходят к требуемым. Соединения, частично удовлетворяющие запросу, поступают в блок вариации 2, порождающий при предъявлении на входе какой-либо структурной формулы химический ряд, среди членов которого могут оказаться потенциально полезные с точки зрения запроса соединения. Блок вариации принимает решения на основе: а) априорных корреляционных матриц; б) корреляционных матриц, полученных в результате эксперимента; в) полуэмпирических представлений; г) полуинтуитивных представлений.

Химический ряд, получаемый на выходе блока вариации, поступает в анализатор спектра 3 и анализатор химического графа 4. Анализатор химического графа может регистрировать любую часть химической структуры, т.е. он проводит

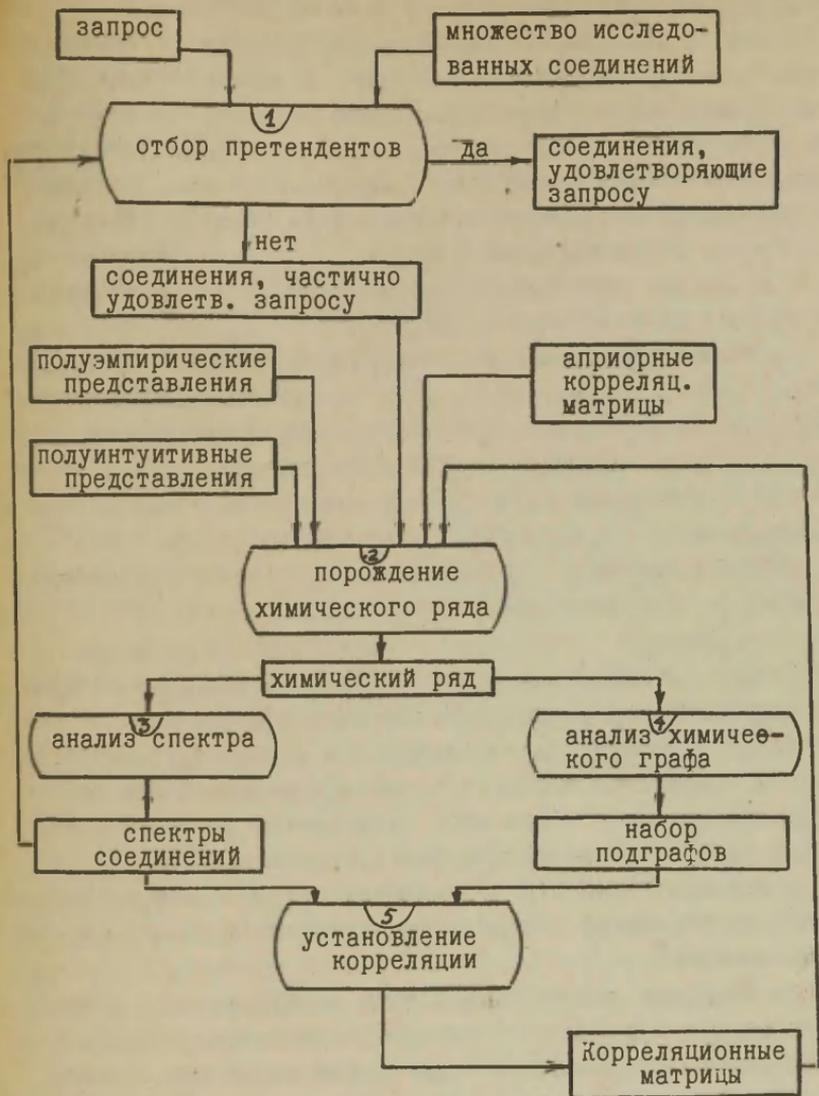


Рис. 1. Блок-схема работы химика по поиску веществ с заданными спектральными свойствами.

формализованный анализ структур.

Функция коррелятора 5 заключается в сопоставлении спектральных и структурных характеристик и выдаче заключений об их взаимосвязи. Коррелятор принимает решение на основе статистических или других методов распознавания образов, не прибегая к каким-либо характеристикам, содержащим полуэмпирическую интерпретацию типа "электронодонорный" и т.п. Таким образом, блоки I-5 выиолняют перечисленные выше первые три этапа исследований при поиске веществ с заданными спектральными свойствами.

Рассмотрим теперь вопрос о полуэмпирических представлениях. Отметим, прежде всего, два обстоятельства: 1) с генетической точки зрения полуэмпирические представления - по меньшей мере частично - порождены коррелятором; 2) каждое полуэмпирическое представление может быть, как правило формализовано в том смысле, что ему можно поставить в соответствие частично или полностью упорядоченный набор структурных элементов, дифференцируемых анализатором химического графа.

Например, когда речь идет об "электронодонорных свойствах" различных заместителей, мы можем выписать их и расположить в ряд и далее оперировать порядком расположения их в ряду, не прибегая к каким-либо словесным характеристикам. Если коррелятор фиксирует вариацию в спектре при замене в структурной формуле кислорода на азот, то ему нет необходимости пользоваться объяснением о "различии в подвижностях неподеленных электронов атомов кислорода и азота^{*} /.

Если выходные данные коррелятора воспроизводимы и при идентичных блоках 3 и 4 не зависит от времени, то иначе обстоит дело с полуэмпирическими представлениями. Частая смена порой противоречивых полуэмпирических теорий и

^{*}/ Для избежания двусмысленности отметим, что сказанное не следует понимать как отрицание ценности полуэмпирических представлений - речь идет об их полезности с точки зрения формального поиска корреляции.

"переписывание" результатов соотнесения вариаций структуры и вариаций в спектрах с языка одной теории на язык другой приводит к мысли о лингвистической аналогии - об аналогии с отображением в различных естественных языках адекватных понятий и явлений. Из вышесказанного следует вывод о том, что решения, принимаемые химиком на основе полупирических представлений могут быть в принципе промоделированы на ЭВМ, причем ценность использования этих представлений в машинных системах весьма ограничена. Очевидно, что компаратор, анализатор спектра, анализатор химического графа и коррелятор могут быть также промоделированы на ЭВМ, но цель данной работы - дать предложения по моделированию блока вариации. Отметим прежде всего аналогию между порождением химического ряда и получением ответа на структурно-химический информационный запрос. Действительно, из множества органических соединений (известных и неизвестных) химик "запрашивает" набор соединений, обладающий заданным родством и заданным различием. Именно возможностями моделирования блока вариации определяются границы применимости ЭВМ при решении ряда структурно-химических задач. Решения, принимаемые химиком-исследователем при формировании химических рядов, можно условно разбить на два класса:

- 1) алгоритмические решения;
- 2) интуитивные решения.

Та часть решений блока вариации, которая принимается на основе алгоритмов, напр., на основе диагностических алгоритмов может быть промоделирована на ЭВМ. С другой стороны, интуитивные решения не могут быть промоделированы на ЭВМ и, по меньшей мере на сегодняшний день, нет данных, которые свидетельствовали бы о противном.

Однако, повидимому, возможно существование алгоритмов, по которым ЭВМ предъявляет химику соответствующим образом подобранную информацию, стимулирующую принятие им тех или иных полунтуитивных решений. В ряде существующих машинных ИПС химический ряд составляется формально, как множество химических графов, содержащих данный фрагмент в качестве подграфа. Такая трактовка понятия "фрагмент" существен-

но различия от того содержания, которое вкладывает в понятие "фрагмент" химик-исследователь, проводящий, как правило, дискриминацию между формальным и представительным (с точки зрения данного запроса) вхождением фрагмента. Пусть на вход блока вариации подан фрагмент бензальдегида (Ia) и с использованием множества алгоритмов \mathfrak{Z} получен набор структурных формул, приводимый на рис. 2.

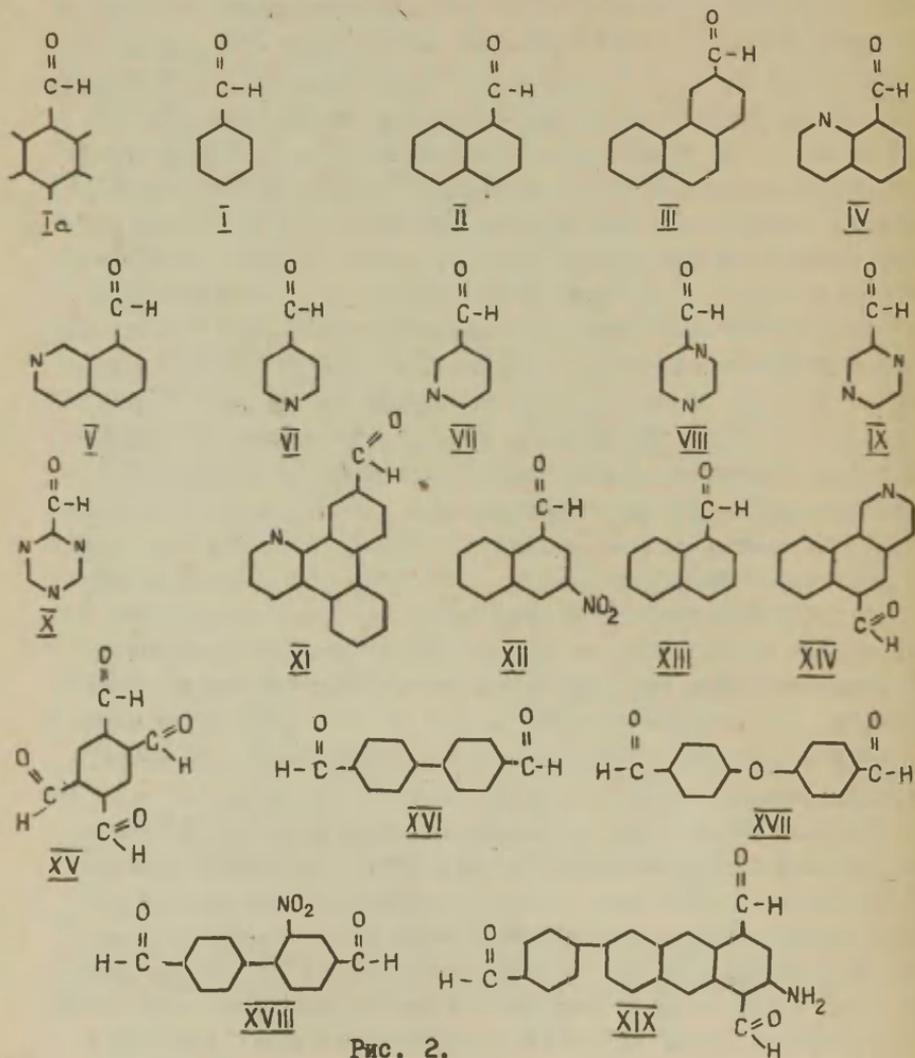


Рис. 2.

Отметим два обстоятельства:

1) хотя все структуры, приводимые на рис. 2, являются "потомством" одной и той же структуры I, но не все содержат ее в качестве подграфа;

2) структуры, содержащие Ia в качестве подграфа, могут войти или не войти в химический ряд в зависимости от того роль какого структурного фактора исследуется.

Для иллюстрации рассмотрим примеры рядов: I - II - III (влияние геометрии кольцевой системы), I - \sqrt{I} - \sqrt{II} - \sqrt{III} - IX - X (влияние числа гетероатомов и взаиморасположения гетероатомов и заместителя), I - \sqrt{IV} - \sqrt{V} - XI - \sqrt{XIII} - \sqrt{XIV} (влияние геометрии кольцевой системы и гетероатома) и т.д.

Таким образом, по оценке блока вариации одна и та же структура содержит данный фрагмент (напр., Ia) или не содержит в зависимости от запроса, т.е. вхождение фрагмента является переменной величиной, зависящей от запроса.

Если не учитывать переменность вхождения фрагмента, то при наличии достаточно представительного массива (напр., в несколько десятков тысяч соединений) в ответ на отдельные запросы могут выдаваться до сотни и более соединений, не отвечающих данному запросу, хотя и формально содержащих тот или иной фрагмент.

Хотя с теоретической точки зрения возможно бесконечное множество структурных вариаций, но множество практически значимых классов структурных вариаций - ограничено. Это ограничение определяется, с одной стороны, самой природой классической теории химического строения и, с другой стороны, неравнозначностью воздействия тех или иных вариаций структуры на свойство вещества. Для порождения химических рядов с помощью ЭВМ мы предлагаем формулировать запрос из двух частей: 1) задания индивидуального соединения; 2) задания дополнительных условий в виде логической функции следующих переменных:

- A-характеристика связности фрагмента;
- B-характеристика сопряжения;
- C-характеристика геометрии кольцевой системы;

Д-характеристика гетероатомов;
 Е-характеристика заместителей;
 F-характеристика числа варьируемых кольцевых систем;
 G-характеристика числа варьируемых связей.

Специфичность выбранных переменных определяется тем, что предлагаемая систематика структурных вариаций предназначена для специализированной ИПС для соединений с сопряженными связями. Различные значения, принимаемые этими переменными, отображены на логических деревьях, приводимых на рис. 3.

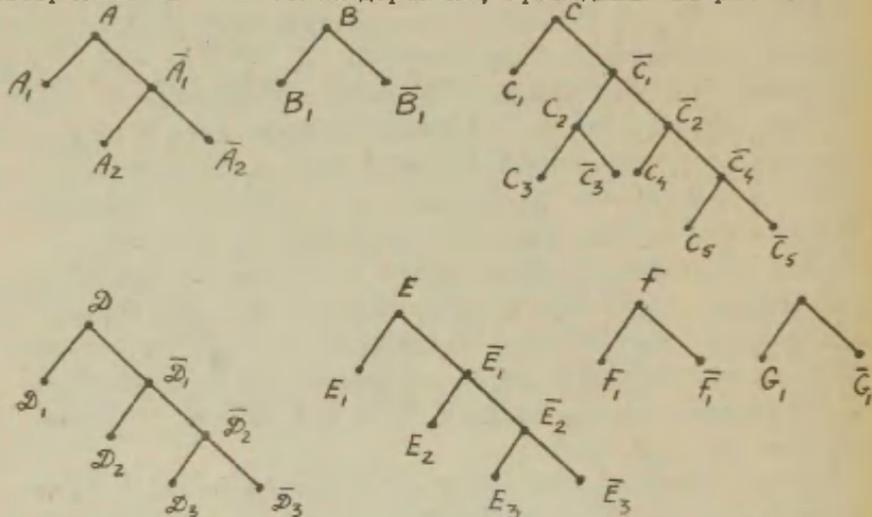


Рис. 3. Систематика структурно-химических вариаций.

Ниже приводится интерпретация значений переменных:

- A_1 - связный фрагмент;
- \bar{A}_1 - несвязный фрагмент;
- A_2 - ациклический несвязный фрагмент;
- \bar{A}_1 - сопряженная система /или части системы при наличии A_1 /.
- \bar{B}_1 - несопряженная система;
- C_1 - неизменная геометрия кольцевой системы;
- C_2 - варьируемая геометрия кольцевой системы: геометрия кольцевой подсистемы запроса сохраняется неизменной - варьируются только дополнительные кольцевые подсистемы;

- \bar{C}_2 - варьируемая геометрия кольцевой подсистемы запроса;
- C_3 - при наличии C_2 дополнительные кольцевые подсистемы содержат только моноциклы, напр., фенильные ядра;
- C_4 - варьируемая геометрия кольцевой подсистемы запроса при отсутствии дополнительных (относительно запроса) кольцевых подсистем;
- C_5 - при наличии \bar{C}_4 дополнительные кольцевые подсистемы содержат только моноциклы, напр., фенильные ядра;
- D_1 - совпадение гетероатомов;
- D_2 - несовпадение гетероатомов по взаиморасположению;
- D_3 - вхождение гетероатомов;
- E_1 - совпадение заместителей в кольцевой подсистеме запроса;
- E_2 - несовпадение заместителей по взаиморасположению;
- E_3 - вхождение заместителей;
- F_1 - вариации только в одной кольцевой подсистеме;
- G_1 - вариации только в одной связке.

Рассмотрим подробнее некоторые переменные. Запрашиваемый фрагмент может задаваться в виде так называемого связанного графа $/A_I/$, напр., фрагмент α -оксинафталина, или в виде перечисления 2х или нескольких частей структуры без указания связывающих их частей $/A_I/$. Запрос "найти соединения, содержащие данные заместители" - пример запроса типа A_I .

При некоторых запросах геометрия кольцевой системы остается неизменной $/C_I/$ - варьируются другие элементы структуры.

Каждый тип запроса можно характеризовать набором указанных выше переменных. Для иллюстрации приведем наборы для различных рядов, составленных из структур, приводимых на рис. 2 и содержащих структуру Ia.

$I - \bar{II} - \bar{III}$	фрагмент Ia, $A_I B_I C_4 E_I$
$I - \bar{VI} - \bar{VII} - \bar{VIII} - \bar{IX} - \bar{X}$	фрагмент Ia, $A_I B_I C_I D_3 E_I$
$I - \bar{IV} - \bar{V} - \bar{XI} - \bar{XIII} - \bar{XIV}$	фрагмент Ia, $A_I B_I C_4 D_2 E_I$
$I - \bar{XVI} - \bar{XVII} - \bar{XVIII}$	фрагмент Ia, $A_I B_I C_3 E_I$
$I - \bar{XIX}$	фрагмент Ia, $A_I B_I C_3 E_I$

Структуры I, \overline{XVI} , \overline{XVII} , \overline{XVIII} и XIX образуют химический ряд только в случае указания, что при прибавлении дополнительной кольцевой подсистемы, получающиеся структуры считаются содержащими начальный фрагмент, т.е. при указании в шифре запроса переменной S_3 .

Предлагаемая систематика структурно-химических вариаций является "открытой" в том смысле, что позволяет легко вводить новые переменные, еще более уточняющие определение запрашиваемого класса структур.

В логических схемах структурно-химических запросов необходимо учитывать еще одну переменную, которая должна отражать используемое химиками в неявном виде понятие соразмерности части и целого применительно к структурной формуле. Напр., сложный краситель, содержащий десять конденсированных бензольных колец, гетероатомы и заместители с точки зрения химика не должен выдаваться на запрос "структуры, содержащие фрагмент нафталина", хотя формально структура содержит запрашиваемый фрагмент.

Формализация решения химика о вхождении фрагмента в подобных ситуациях достаточно трудна и требует дополнительных исследований. Можно указать пути формализации для частных случаев, напр., потребовать, чтобы при вариации кольцевой системы $/C_4/$ общее число колец в структуре, выдаваемой в ответ на запрос, не превышало $m+k$, где m - число колец в кольцевой системе запроса, а k - целое число, задаваемое при запросе. Аналогичные ограничения можно использовать для характеристики числа гетероатомов, заместителей и т.д. Проводимая систематика вариаций удобна при решении диагностических задач типа поиска корреляций "структура-спектр" с помощью ЭВМ.

Алгоритм формирования химических рядов в этом случае содержит 2 части, одна из которых является общей для всех видов запросов, а другая состоит из блоков, переключение которых осуществляется переменными шифра запроса. В настоящее время на основе предлагаемой систематики структурных вариаций составляется программа порождения химических рядов с помощью ЭВМ типа БЭСМ-4.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Г.Э.Влэдуч "Теоретико-графовое определение некоторых понятий структурной химии".
сб. "Информационно-поисковые системы и автоматизированная обработка научно-технической информации", М., 1967, стр. 133-155.
- 2) В.А.Пальм "Основы количественной теории органических реакций". Л., 1967.

The Logical Schemes of Chemical Structural
Information Requests.

E.A.Geyvandov, G.E.Vleduts, L.S.Efros

Research Institute of Organic Intermediates
and Dyestuffs, Moscow

All-Union Institute of Scientific Informa-
tion, Moscow

Leningrad Lenseviet Institute of Technology

Received October 8, 1969

S u m m a r y

The interpretation of the notion "fragment" as a partial subgraph of a chemical graph is different from the interpretation of this notion by a chemist. Not all compounds that formally contain a given fragment are relevant from point of view of a concrete request.

In case one does not make additional selection in the multitude of compounds containing a given fragment, computer substructure search will lead to producing a large amount of noise. The present paper deals with the method of the discrimination of relevant and nonrelevant (from the point of view of the request) chemical structures in computer system of substructure search. It seems reasonable for computer generation of a family of related compounds to formulate a request consisting of two parts:

- 1) fragment
- 2) additional conditions determining the class of required compounds.

The additional conditions are written by means of the following variables:

- A - the characteristic of connectivity of fragments;
- B - " " of conjugation;
- C - the characteristic of geometry of ring system;
- D - " " of heteroatoms;
- E - " " of substituents;

F - the characteristic of number of varied ring sub-
systems;

G - " " of number of varied links (bet-
ween two more ring subsystems).

Various meanings of the variables are shown on the
logical trees (see Fig. 2 in Russian text).

Below the interpretation of the meanings of the va-
riables is given.

A_I - connected fragment;

\bar{A}_I - non-connected fragment;

B_I - conjugated systems;

\bar{B}_I - non-conjugated systems;

C_I - non-variable geometry of ring systems;

C_2 - variable geometry of ring system: the geometry
of ring systems is unchanged, only additional
subsystems are varied;

\bar{C}_2 - variable geometry of request ring subsystem;

C_3 - in case of C_2 additional ring subsystems contain
only monocycles, e.g. phenyls;

C_4 - variable geometry of request ring subsystem in
case additional (concerning the request) ring
subsystems do not exist;

C_5 - in case of C_4 the additional ring subsystems
contain only monocycles, e.g. phenyls;

D_I - coincidence of heteroatoms;

D_2 - non-coincidence of heteroatoms on mutual loca-
tion;

D_3 - entrance of heteroatoms;

E_I - coincidence of substituents;

F_I - variation only in one ring subsystem;

C_I - variation only in one link.

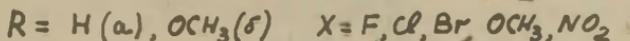
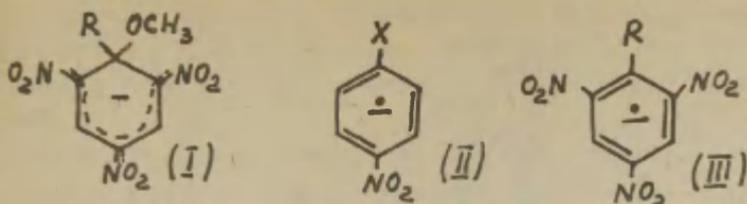
Additional conditions may be written in the follo-
wing form: $A_I B_I C_I D_I E_I$ etc.

ИОН-РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ АРОМАТИЧЕСКОГО
НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯС.М.Шейн, Л.В.Брюховецкая, А.Д.Хмелинская,
В.Ф.Стариченко, Т.М.ИвановаНовосибирский институт органической химии
Сибирского отделения АН СССР

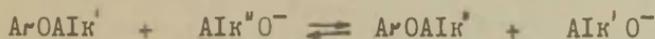
Поступило 22 сентября 1969 г.

Проведен анализ кинетических данных, полученных методами спектроскопии ЭПР и ЯМР, при изучении механизмов реакций нуклеофильного ароматического замещения. Найдено, что анион-радикалы, наряду с σ^- -комплексами, являются промежуточными частицами этих реакций. Предложены ион-радикальный и цепной механизмы реакций нуклеофильного ароматического замещения.

В соответствии с современными представлениями ^{1,2} реакции ароматического нуклеофильного замещения протекают по двухстадийному механизму с образованием в качестве промежуточного соединения σ^- -комплексов типа (I) (комплексов Мейзенгеймера). Известно также ³⁻⁶, что при взаимодействии нитробензола, м-динитробензола или 1,3,5-тринитробензола с основаниями образуются анион-радикалы этих нитросоединений. Методом ЭПР нами ⁷⁻⁹ установлено образование анион-радикалов в типичных процессах замещения атомов галоидов, нитро- и алкоксигрупп в ряду ароматических нитропроизводных, например, (II) и (III), в реакциях со щелочами, аминами, алкоголями и фенолями металлов.



Большой интерес для установления механизма нуклеофильного ароматического замещения представляет обратимое взаимодействие нитроалкоксибензолов с алкоголятами, поскольку в этих реакциях удается наблюдать образование устойчивых σ -комплексов (I) ^{1,2} :



Полученные нами данные для реакции п-нитроанизола с метилатом натрия (рис. I) указывают, что в этой системе образуются анион-радикалы нитроанизола, находящиеся в равновесии с исходным нитросоединением и σ -комплексом. Кривые накопления анион-радикала характеризуются наличием максимума и после некоторого снижения сохраняют постоянное значение длительное время (месяцы). Образование анион-радикалов нитроанизолов при их взаимодействии с метилатом натрия наблюдается в среде различных растворителей, которые по своей эффективности (скорость образования и максимальная концентрация анион-радикала) располагаются в ряд: ДМСО > ГМФА, ДМФ > ДМЭ > сульфолан > ТГФ > СН₃ОН. За одно и то же время содержание анион-радикала п-нитроанизола в СН₃ОН на два порядка ниже, чем в смеси ДМСО-СН₃ОН 1:1. Скорость образования анион-радикала п-нитроанизола растет с увеличением концентрации исходного нитросоединения (рис. I). Проведение реакции п-нитроанизола и метилата натрия в эквимольных концентрациях приводит к образованию анион-радикала с выходом менее 1% от теории. Выход этого анион-радикала становится значительным (30-70%) лишь при наличии большого избытка реагента. Аналогичные закономерности наблюдаются и для реакций 1,3,5-тринитробензола, 2,4,6-три-

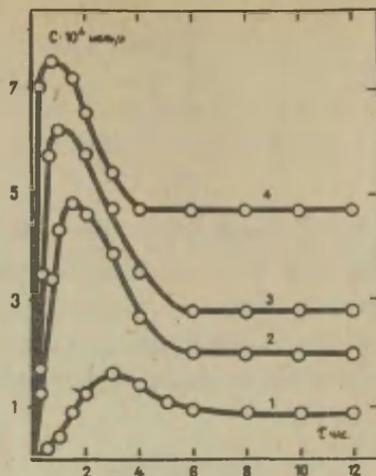


Рис.1. Кинетические кривые зависимости содержания анион-радикала п-нитроанизола от времени для реакции п-нитроанизола с I.3н. метилатом натрия в ДМСО- CH_3OH (1:1) при 25°C . Концентрация п-нитроанизола (моль/л): 1- $2.5 \cdot 10^{-4}$, 2- $2.5 \cdot 10^{-3}$, 3- $2.5 \cdot 10^{-2}$, 4- $2.5 \cdot 10^{-1}$.

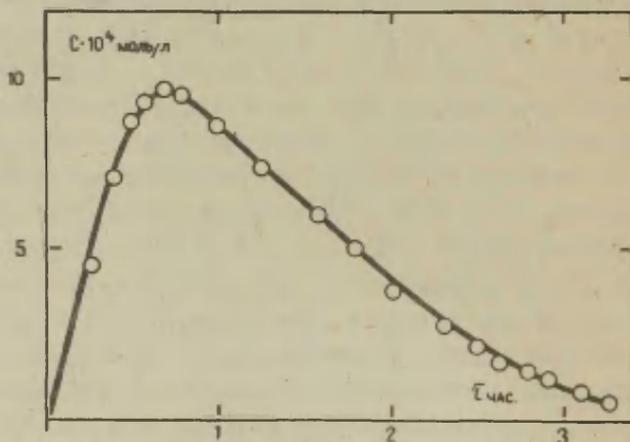
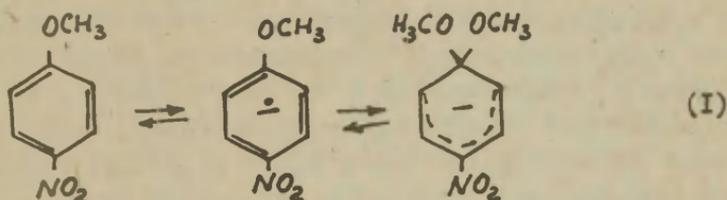


Рис.2. Кинетические кривые зависимости содержания анион-радикала п-динитробензола от времени для реакции O.OIn. п-динитробензола с пиперидином в ДМСО-пиперидин (4:1) при 25°C .

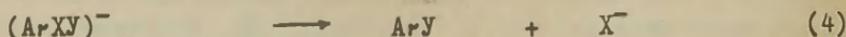
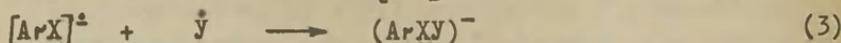
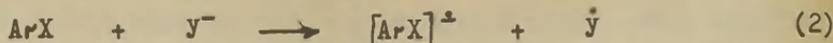
нитроанизола с алкоголями натрия. Эти реакции протекают с образованием σ -комплексов (I) и анион-радикалов (II), находящихся в равновесии с исходными нитросоединениями. Нами также найдено, что σ -комплекс (Iб), полученный из 2,4,6-тринитроанизола и метилата натрия, а также его смесь с 2,4,6-тринитроанизолом не дают сигнала ЭПР. Лишь прибавление к σ -комплексу (Iб) избытка метилата натрия приводит к образованию анион-радикала 2,4,6-тринитроанизола (IIб).

Кинетические зависимости образования анион-радикалов при взаимодействии п-нитрогалоидбензолов и п-динитробензола со щелочами и аминами характеризуются наличием максимума. На рис.2 приведена для примера зависимость содержания от времени анион-радикала п-динитробензола, образующегося при реакции п-динитробензола с пиперидином. При реакциях п-нитрогалоидбензолов и п-динитробензола с алкоголями и фенолятами вначале наблюдается анион-радикал исходного нитросоединения, содержание которого проходит через максимум, а затем накапливается анион-радикал конечного продукта. Ход кривой накопления этих соединений аналогичен представленным на рис.1 и 2.

Наблюдаемые кинетические закономерности образования анион-радикалов в типичных реакциях нуклеофильного замещения позволили нам сделать заключение, что анион-радикалы являются в этих реакциях промежуточными соединениями, предшествующими образованию σ -комплексов, например, для реакции п-нитроанизола с метилатом:



В общем виде механизм реакций с участием анион-радикалов $[Ar\cdot X]^{\ominus}$ и σ -комплексов $(Ar\cdot XY)^{\ominus}$ может быть представлен схемой:



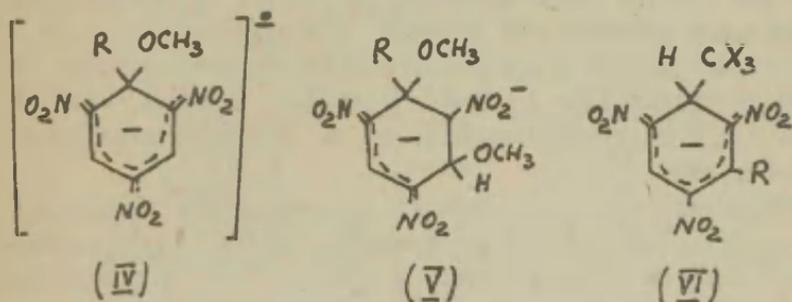
В литературе ^{3,10,11} имеются данные об образовании свободного радикала $\dot{\text{Y}}$ при переносе электрона от доноров к акцепторам на примерах реакций хинонов ¹⁰ и трифенилметилкатиона ¹¹ с нуклеофильными реагентами. Стадии (2) и (3) могут также протекать в "клетке" ¹².

Для подтверждения предложенного выше механизма нами изучены реакции анион-радикалов с потенциальными донорами свободных радикалов с целью получения в результате этого взаимодействия σ -комплексов, а также исследовано влияние кислорода и ингибиторов на скорости реакций.

Решение этой задачи требовало выбора метода, который позволял бы одновременно фиксировать скорости образования парамагнитных (анион-радикалы) и диамагнитных (нитросоединения и σ -комплексы) частиц. Метод электронной спектроскопии оказался малоприменимым для этой цели из-за наложения спектров анион-радикалов и σ -комплексов, отсутствия величин молярных экстинкций анион-радикалов и точных концентраций этих частиц. Мы воспользовались методом спектроскопии ПМР, с помощью которого удобно наблюдать образование из нитросоединений σ -комплексов ². Этим же методом можно фиксировать образование анион-радикалов по уширениям и сдвигу в спектрах ПМР исходных нитросоединений. Эти изменения в спектрах являются результатом электронного обмена между анион-радикалами и соответствующими диамагнитными молекулами ¹³. Методами ЭПР и ПМР спектроскопии нами ¹⁴ изучен электронный обмен между п-нитроанизолом, п-динитробензолом и их анион-радикалами в процессе реакций нуклеофильного ароматического замещения. Этими двумя методами для системы п-динитробензол и его анион-радикал при реакции с пиперидином в ДМСО получены близкие значения констант электронного обмена (при 21°C методом ПМР $6 \cdot 10^8$ л.моль⁻¹сек.⁻¹ и

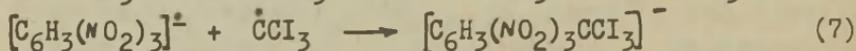
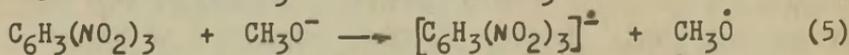
ЭПР -10^9 л. моль $^{-1}$. сек. $^{-1}$), а также показано, что константа электронного обмена не зависит от способа генерирования анион-радикалов (реакция с КОН, пиперидином, металлическим калием, электрохимическое восстановление). Эти результаты, а также отсутствие уширений растворителя и стандарта (CH_2Cl_2) и наблюдение сдвигов сигналов и различных по величине уширений сигналов ароматических и алифатических атомов водорода при реакциях *p*-нитроанизола с нуклеофильными реагентами позволили доказать наличие электронного обмена в изучаемых системах. Электронный обмен является причиной того, что в ряде случаев не удается наблюдать образование анион-радикалов и σ -комплексов^{14,15}. Уширение сигналов комплексов (I) позволило предположить образование анион-радикалов этих соединений, т.е. дианион-радикалов (IV), которые могут быть промежуточными продуктами при образовании двузарядных комплексов (V) из комплексов (I) и метилата натрия¹⁵. Образование двузарядных комплексов подтверждено различными методами^{2,15,16}. Одним из важных результатов исследования электронного обмена явилась возможность измерить методом ПМР скорость образования анион-радикалов.

Недавно¹⁷, мы установили, что если к 1,3,5-тринитробензолу или 2,4,6-тринитроанизолу прибавить галоформы или CCl_4 в присутствии избытка оснований (алкоголяты, амины), то образуются устойчивые σ -комплексы (VI).



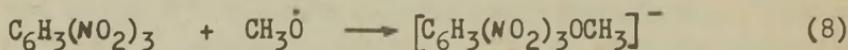
Используя данные по электронному обмену, методами ПМР и ЭПР мы показали, что в реакцию вступают анион-радикалы нитросоединений (III). По влиянию на скорости образования комплексов (VI) основания располагаются в ряд: $AlkO^- > Alk_2NH > Alk_3N$.

Механизм образования комплексов (VI) может быть представлен уравнениями (5) - (8) на примере реакции 1,3,5-тринитробензола с $CHCl_3$ в присутствии CH_3ONa :



$[C_6H_3(NO_2)_3]^\bullet$ — анион-радикал (IIIa), $[C_6H_3(NO_2)_3CCl_3]^-$ — комплекс (VIa).

Аналогично уравнению (7) образование комплекса (Ia) описывается уравнением (8):



По данным ПМР комплексы (I) и (VI) находятся в равновесии.

Скорости реакций 2,4-динитрохлорбензола с триалкиламинами в ДМФ зависят от присутствия кислорода (рис. 3, 5). В атмосфере азота скорости реакций во много раз (на порядок) ниже, чем в присутствии воздуха. Возможно, что протекание реакции в атмосфере азота связано с каталитическим действием ДМФ^{18,1}, а также недостаточно полным изолированием реакционных растворов от воздуха. Внесение воздуха при проведении реакции в атмосфере азота повышает скорости реакций до наблюдаемых в обычных условиях. Влияние кислорода на реакции нитрогалогидбензолов со спиртовой щелочью отмечалось ранее¹⁹.

Увеличение скоростей реакций нуклеофильного замещения при действии кислорода подтверждает участие анион-радикалов в качестве промежуточных продуктов. При параллельном образовании σ^- -комплексов и анион-радикалов последние

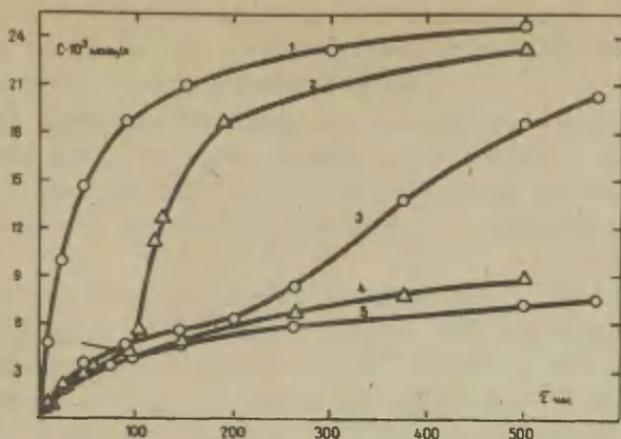


Рис.3. Кинетические кривые зависимости степени превращения 0.03н. 2,4-динитрохлорбензола при реакции с 0.065н. триэтиламино в ДМФ при 20°C. 1-без ингибитора в атмосфере воздуха, 2-без ингибитора в атмосфере азота до выдержки 90 час., затем в атмосфере воздуха (точка внесения воздуха отмечена стрелкой), 3-0.003н. тетрацианэтилен в атмосфере воздуха, 4-без ингибитора в атмосфере азота, 5-0.003н. тетрацианэтилен в атмосфере азота.

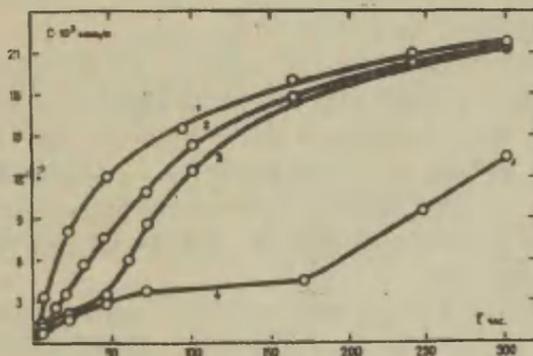


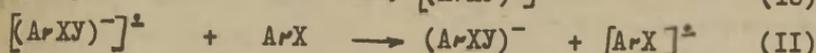
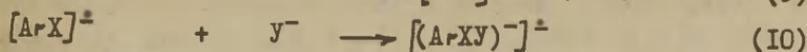
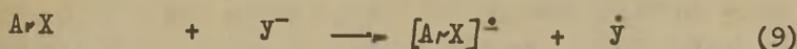
Рис.4. Кинетические кривые зависимости степени превращения 0.03н. 2,4-динитрохлорбензола при реакции с 0.06н. триэтиламино в ДМФ при 20°C в присутствии воздуха. 1-без ингибитора. Концентрация ингибитора: 2-0.003н. 3 - 0.006н., 4 - 0.015н. .

могли бы превращаться в исходные соединения либо продукты восстановления нитросоединений. В этом случае кислород не влиял бы существенно на скорости реакций, так как концентрации анион-радикалов на несколько порядков ниже концентраций исходных нитросоединений, и продукты восстановления в условиях проведения реакций нуклеофильного замещения даже с метилат- и этилат-ионами образуются с незначительным выходом.

Реакции 2,4-динитрохлорбензола с триметиламином или триэтиламином в ДМФ, *p*-нитрохлорбензола с едким кали в ДМСО и метилатом натрия в ДМФ ингибируются тетрацианэтиленом, гексафенилэтаном, *p*-бензохиноном. На рис.3-5 приведены данные по влиянию ингибиторов на реакцию 2,4-динитрохлорбензола с триэтиламином. Эффективность ингибирования возрастает с увеличением концентрации ингибитора (рис.4). Протекание реакций 2,4-динитрохлорбензола с триэтиламином в ДМФ в присутствии тетрацианэтилена (рис.3 - кривые 3,5) или *p*-бензохинона (рис.4) связано, вероятно, с влиянием кислорода и ДМФ¹⁸ на эти реакции. Это подтверждается тем, что ингибиторы оказываются эффективнее при проведении реакций в атмосфере инертного газа (рис.3 - кривая 5, рис.5 - кривая 5), а также при осуществлении реакции в смеси бензол-ДМФ (рис.5 - кривые 4,6).

Нами сделано также наблюдение, что облучение ртутной лампой ПРК-4 увеличивает скорость реакции 2,4-динитрохлорбензола с триэтиламином в ДМФ. Скорость этой же реакции на 2 порядка меньше при проведении ее в стальном сосуде по сравнению со стеклянным. Такое различие наблюдается при осуществлении реакции как в атмосфере азота, так и в присутствии воздуха.

Полученные нами данные позволяют предположить, что реакции нуклеофильного ароматического замещения могут протекать по цепному механизму. Например, с учетом сделанного ранее¹⁵ наблюдения о возможном образовании дианион-радикала (IV), схема цепного механизма может быть представлена следующим образом:



X-заменяемая группа, Y-реагент, $[\text{ArX}]^{\cdot-}$ -анион-радикал (III), $(\text{ArXY})^-$ - комплекс (I), $[\text{ArXY}]^{\cdot-}$ -дианион-радикал (IV).

Действие кислорода может быть описано уравнениями (13)-(14):

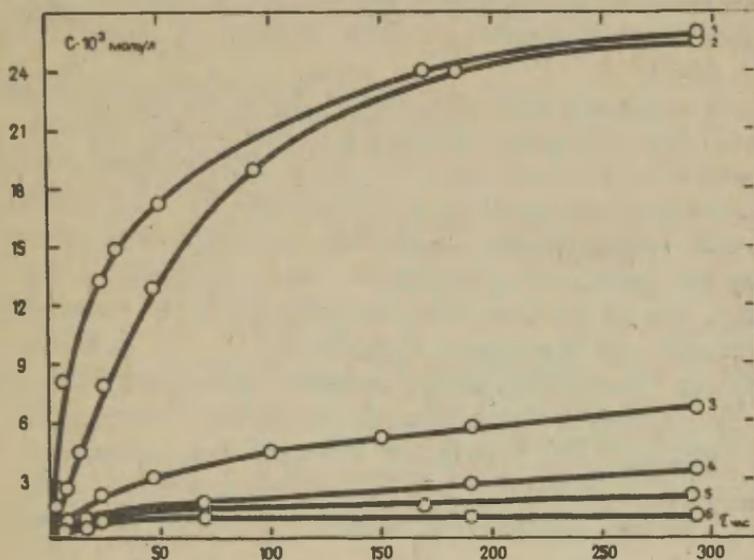


Рис. 5. Кинетические кривые зависимости степени превращения 0.03н. 2,4-динитрохлорбензола при реакции с 0.0695н. триэтиламинем в ДМФ (кривые 2,1,3,5) и смеси 75% C_6H_6 - 25% ДМФ (кривые 4,6) при 20°C в присутствии воздуха (кривые 1,2,4) и в атмосфере азота (кривые 3,5,6). 1,3 - Без ингибитора, 2,4,5,6 - 0.003н. п-бензохинон.



Не исключены, конечно, иные предположения, касающиеся механизма цепного процесса. Этот вопрос будет обсужден нами отдельно.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что реакции ароматических нитросоединений с нуклеофильными реагентами могут протекать по ион-радикальному и цепному механизмам. Кроме нитросоединений анион-радикалы обнаружены при реакциях хинонов с нуклеофильными реагентами ^{7,8,10}.

На основании общности кинетических закономерностей реакций нуклеофильного замещения нитросоединений и других ароматических соединений ¹⁹ можно предполагать, что ион-радикальный механизм может реализоваться при реакциях различных ароматических соединений. Однако в этих реакциях не удается обнаружить устойчивые анион-радикалы аналогично тому, как не удастся получить устойчивые σ^- -комплексы соединений, не содержащих нитрогрупп ¹². В условиях, при которых наблюдаются анион-радикалы нитросоединений (рис. 1 и 2), замещенные хлорбензолы и анизолы, содержащие CF_3 , SO_2CH_3 и SO_2CF_3 группы, не образуют анион-радикалы, в концентрации достаточной для их регистрации ⁸. Однако, и в этих случаях наблюдается влияние кислорода на скорости реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения очищали многократной кристаллизацией ¹⁶. Растворители обезвоживали и подвергали ректификации ¹⁶. Спектры ЭПР записывали при 26°C на спектрометре РЭ-1301. В качестве эталона сравнения применяли монокрис-

талл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и стабильные N-окисные радикалы. Расчет концентраций анион-радикалов проводили по известной методике²⁰. Спектры ЯМР H^1 и F^{19} записывали на ЯМР-спектрометре "Varian" A56/60A. Положение сигналов комплексов (VI) X=Cl приведены ранее¹⁷. Сдвиги сигналов атомов водорода других комплексов (VIa) (внутренний стандарт тетраметилсилан $\delta = 0.0$ м.д.): X=Br 8.56 (дублет, $j = 1.5$ гц), 6.34 (триплет, $j = 1.5$ гц); X=J 8.48 (дублет, $j = 1.5$ гц), 5.69 (триплет, $j = 1.5$ гц); X=F 8.35 (дублет, $j = 1$ гц), 7.25 (квартет 1:3:3:1, $j = 80$ гц). Соотношение интенсивностей сигналов в слабом и сильном полях во всех случаях 2:1. Сдвиг сигналов F^{19} комплекса (VIa) X=F 88 м.д. относительно гексафторбензола (дублет, $j = 80$ гц).

Кинетические измерения проводили в термостате Хепплера¹⁸. Для удаления кислорода применяли продувку очищенным азотом и откачку в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.F.Bunnet, R.E.Zahler, Chem.Revs., 49, 273 (1951).
J.F.Bunnet, Quart. Revs., 12, 1 (1958).
2. R.Foster, C.A.Fyfe, Revs.Pure Appl.Chem., 16, 61 (1966).
3. К.А.Билевич, О.Ю.Охлобистин, Успехи хим., 37, 2162 (1968).
4. E.Buncel, AR.Norris, K.E.Russell, Quart. Revs., 22, 123 (1968).
5. R.E.Miller, W.F.K.Wynne-Jones, Nature, 186, 149 (1960).
6. G.A.Russell, E.G.Janzen, E.T.Strom, J.Am.Chem.Soc., 84, 4153 (1962); J.Am.Chem.Soc., 86, 1807 (1964).
7. С.М.Шейн, Л.В.Брюховецкая, Н.М.Бажин, В.Н.Панфилов, В.В.Воеводский, Международный симпозиум по свободным радикалам, Новосибирск, 1957, тезисы докладов, стр. 167.
8. С. М.Шейн, Л.В.Брюховецкая, Ф.В.Пидугин, В.Ф.Стариченко, В.Н.Панфилов, В.В.Воеводский, ЖСХ, 11, №2 (1970).

9. С.М.Шейн, В.Ф.Стариченко, Н.М.Каткова, В.Ф.Ануфриенко, Реакц.способн. орг. соед., 6, № 3(21), 692 (1969).
10. Г.В.Фомин, Л.А.Блюменфельд, Б.И.Сухоруков, ДАН СССР, 157, 1199(1964); Д.Ш.Бурбаев, Л.М.Райхман, Г.В.Фомин, Л.А.Блюменфельд, Изв. АН СССР, сер.хим., 1967, 1610; Б.И.Сухоруков, Н.П.Кирпичникова, Л.А.Блюменфельд, С.В.Зенин, Биофизика, 11, 526(1966); С.И.Шолина, Г.В.Фомин, Л.А.Блюменфельд, ЖФХ, 43, 800(1969).
11. К.А. Bilevich, N.N. Bubnov, O.Yu. Okhlobystin, Tetrah. Letters, 1968, 3465.
12. Н.Н.Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Москва, 238 (1958).
13. E.De Voer, H.van Willigen, Progr. NMR Spectroscopy, 2, 112 (1967).
14. Н.М.Каткова, В.С.Вайнер, В.В.Бровко, С.М.Шейн, Ю.Н.Молин, Кинетика и катализ (в печати).
15. С.М.Шейн, В.В.Бровко, А.Д.Хмелинская, ЖОрХ (в печати).
16. K.L.Servis, J.Am.Chem.Soc., 89, 1508 (1967); С.С.Гитис, А.Я.Каминский, Н.А.Панкова, Э.Г.Каминская, И.Г.Львович, ЖОрХ, 4, 1979(1968).
17. S.M.Shein, A.D.Khmelninskaya, V.V.Brovko, Chem. Comm. 1969, 1043.
18. Н.К.Данилова, С.М.Шейн, Реакц. способн. орг. соед., 4, 649(1967); С.М.Шейн, Н.К.Данилова, ЖОрХ, 4, 1940(1968).
19. С.М.Шейн, Л.А.Козорез, Реакц. способн. орг. соед., 3, №4, 45(1966).
20. В.А.Толкачев, А.И.Михайлов, Приборы и техника exper., 6, 95(1964); Ю.Н.Молин, В.М.Чибрикин, В.А.Шабалкин, В.Ф.Шувалов, Заводок. лаб., 32, 933(1966).

Ion-radical Mechanism in Nucleophilic
Aromatic Substitution Reactions

S.M.Shein, L.V.Bryukhovetskaya, A.D.Khmelinskaya,
V.F.Starichenko, T.M.Ivanova

Institute of Organic Chemistry, U.S.S.R. Academy
of Sciences, Siberian Division, Novosibirsk

Received September 22, 1969

S u m m a r y

According to current concepts nucleophilic aromatic substitution reaction proceed by two-step mechanism with involving Meisenheimer's complexes as intermediates^{1,2}. It is also known that aromatic nitro compounds can be converted into radical anions by accepting a single electron from a strong base^{3,4}. We have traced radical anions in typical substitutions in the aromatic series like those for halogeno, nitro, and alkoxy groups by reactions with alkalis, alkoxide, phenoxide, and amines^{5,6}. It is suggested that radical anions are intermediates in aromatic nucleophilic substitution reactions and that they precede the Meisenheimer's complexes⁵. Radical anions (II) have been in the equilibrium with the starting compounds and complexes (I) in the reactions of nitro compounds with alkoxide⁶. Formation of stable isolated complexes (III) are found in interaction of 1,3,5-trinitrobenzene or 2,4,6-trinitroanisole with haloforms and CCl_4 in the presence of the base (alkoxide-ion, amines)⁷. The results indicate that radical anions enter, for example, the reaction of 1,3,5-trinitrobenzene with chloroform and sodium methoxide (see Eqs. (1) - (4)).

The rate of nucleophilic aromatic substitution reactions depended upon the oxygen present. The rate of reactions of 2,4-dinitrochlorobenzene with trialkylamines in DMF decreased in inert gases and increased up to the normal with air entering the vessel. Oxygen can accelerate the conversion of radical dianion (IV) into Meisenheimer's

complex (I). We suggest the formation of (IV) due to NMR spectrumline broadening of Meisenheimer's complexes^{9,10}. If radical anion and Meisenheimer's complex formation were concurrent, oxygen did not affect the rate of the reactions as the concentration of the radical anions was very small.

These data and inhibition by tetracyanethylene of the reactions of 2,4-dinitrochlorobenzene with trialkylamines give us the possibility to suggest a chain mechanism represented by Eqs. (5) - (8).

ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫЕ 1-АМИНОАНТРАХИНОНА. П. КИНЕТИКА ХЛОРИРОВАНИЯ 1-АМИНОАНТРАХИНОНА И ЕГО МОНОХЛОРИПРОИЗВОДНЫХ.

Ю. Е. Герасименко, С. С. Ткаченко, Я. Б. Штейнберг

Поступило 3 декабря 1969 г.

Проведено кинетическое исследование хлорирования 1-аминоантрахинона и его 2- и 4-моноклорпроизводных в хлорбензоле при 5-30°. Определены константы скорости (1,1 л.моль⁻¹.сек⁻¹; 4,4.10⁻³ л.моль⁻¹.сек⁻¹; 2,41.10⁻² л.моль⁻¹.сек⁻¹ соответственно). Значение E и lg A для 2- и 4-хлор-1-аминоантрахинонов соответственно равны: 10,72 ккал/моль и 6,55; 15,47 ккал/моль и 10,0. Высказано предположение, что количественному превращению 1-аминоантрахинона в 2,4-дихлор-1-аминоантрахинон препятствует образование в процессе реакции хлоргидратов исходного амина и его 4-хлорпроизводного.

2,4-Дигалоидзамещенные 1-аминоантрахинона представляют интерес для синтеза ряда полупродуктов и красителей [1,2].

2,4-Дихлор-1-аминоантрахинон не нашел промышленного применения вследствие отсутствия технически приемлемого способа получения.

Хлорирование 1-аминоантрахинона в нитробензоле [3], в уксусной [4] или в 45-55%-ной серной кислотах [5] приводит к образованию 2,4-дихлор-1-аминоантрахинона с невысоким выходом и одновременным образованием побочных продуктов; при исчерпывающем хлорировании в уксусной кислоте 1-аминоантрахинон превращается в 1-оксо-1,2,3,4-тетрагидро-2,2,3,4,4-пентахлорантрахинон [6], а при хлорировании в бензоле [7] - в соответствующий последнему 1-N-хлоримин.

С целью разработки оптимального метода получения 2,4-дихлор-1-аминоантрахинона и выяснения причин образования побочных продуктов мы изучили кинетику хлорирования 1-аминоантрахинона молекулярным хлором в органическом растворителе - хлорбензоле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Исходные вещества. Хлорбензол очищали по [8] с последующей двукратной перегонкой, отбиралась фракция с т.кип. 131,5-132°.

1-Аминоантрахинон (I) очищали сублимацией с последующей перекристаллизацией из хлорбензола, т.пл. 253° [9].

2-Хлор-1-аминоантрахинон (II) очищали хроматографией на колонке, заполненной окисью алюминия (растворитель и элюент - хлорбензол), с последующей двукратной перекристаллизацией из уксусной кислоты, т.пл. 196-196,5° [10].

4-Хлор-1-аминоантрахинон (III) получали по [11], очищали многократной перекристаллизацией из хлорбензола и уксусной кислоты, т.пл. 179-180° [12].

2,4-Дихлор-1-аминоантрахинон (IV) получали по [13], очищали многократной перекристаллизацией из уксусной кислоты и хлорбензола т.пл. 204-205° [13].

Кинетические измерения. Хлорбензольный раствор хлора готовили разбавлением в мерной колбе (100 мл) около 30 мл насыщенного хлором хлорбензола (концентрация 0,05-0,1 моль.л⁻¹). Аликвотные объемы полученного раствора выливали на 10%-ный раствор метабисульфита натрия, и потенциометрическим титрованием 0,02 N азотнокислым серебром, определяли в¹ (моль.л⁻¹).

Хлорбензольные растворы амина и хлора готовили таким образом, чтобы после смешения молярные концентрации амина (а) и хлора (в) были равны.

Навеску амина m (2), рассчитанную по формуле (1), растворяли в хлорбензоле (в мерной колбе емкостью 100 или 200 мл)

$$m = \frac{a^1 \cdot M \cdot V}{1000} \quad (1); \quad a^1 = \frac{a \cdot V^1}{V^1 - a} \text{ моль.л}^{-1} \quad (2);$$

где: M – молекулярный вес амина;
 V – объем мерной колбы в мл;
 a^1 – концентрация амина, рассчитанная по (2).

Объем раствора амина, вводимый в реакцию составлял:

$$V_B = \frac{a^1}{a} \cdot V_B \text{ . мл (3), где:}$$

V_B – объем раствора хлора (5 мл).

Растворы хлора и амина готовили непосредственно перед каждым измерением.

Кинетические измерения проводили в термостате Хепплера, температуру поддерживали с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

В термостатированные стеклянные пробирки с шлифованными пробками помещали (V_a) мл раствора амина и к нему быстро (~ 2 сек) добавляли термостатированный хлорбензольный раствор хлора (5 мл). Этот момент считали началом реакции.

Через определенное время реакцию прерывали добавлением 10 мл 10%-ного раствора метабисульфита натрия, при этом весь непрореагировавший хлор превращался в хлор-ион, концентрацию которого определяли потенциометрическим титрованием азотнокислым серебром. Степень превращения рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{2 \cdot (A - B)}{A} \cdot 100\% \quad (4),$$

где A и B – расход азотнокислого серебра в мл на титрование хлор-иона в моменты времени 0 и t сек соответственно.

Специальными опытами установлено, что наличие хлорбензольных растворов аминов не оказывает влияния на воспроизводимость результатов при определении хлор-иона. Точность анализа $\pm 3-5\%$.

Константы скорости определялись как среднее ариф-

метическое из 3-4 измерений.

Оценка точности их определения проводилась по методу математической статистики [14] с надежностью 0,95.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

С помощью бумажной хроматографии нами установлено, что при хлорировании избытком хлора насыщенного хлорбензольного раствора амина (I) при 100° или его суспензии в хлорбензоле при 20° образуется смесь (II) и (III). При дальнейшем хлорировании наблюдается появление соединения (IV), однако еще задолго до завершения процесса на хроматограмме проявляется полоса, характерная для продуктов более глубокого хлорирования 1-аминоантрахинона. Для определения соотношения монохлораминоантрахинонов (при 20 и 100°) хлорирование прекращали до образования (IV), а полученную массу количественно разделяли с помощью бумажной хроматографии (элюент - хлорбензол). Соотношение аминов (II) и (III) определяли спектрофотометрически. Оно оказалось равным 1:2 (точность определения +5%).

В дальнейшем нами было проведено кинетическое исследование каждой стадии процесса хлорирования 1-аминоантрахинона.

При хлорировании (I) и (III) вследствие их сравнительно высокой основности (pK_a соответственно равны +0,57; -0,21) [15], образующийся хлористый водород связывается исходным амином, что заметно по выпадению хлоргидратов. С каждым молем прореагировавшего хлора из сферы реакции выводится два моля амина, и скорость хлорирования (I) и (III) описывается уравнением (5):

$$\frac{dx}{dt} = K(a-2x)(b-x), \text{ откуда } K = \frac{2,303}{(2b-a)} \lg \frac{(b-x)a}{(b-2x)b} \quad (5),$$

при $a=b$, уравнение (5) преобразуется в (6):

$$K = \frac{2,303}{a\tau} \lg \frac{a-x}{a-2x} \quad (6), \text{ где } a, b - \text{соответственно концентрации амина и хлора в моль.л}^{-1}, x - \text{концент-}$$

рация хлор-иона в моль.л⁻¹ в — момент времени τ ,
 τ — время реакции в сек.

При хлорировании 1-аминоантрахинона константы скорости образования монохлорзамещенных вычисляли по уравнению для параллельных реакций [16], исходя из суммарной константы скорости, рассчитанной по (6), и соотношения аминов (II) и (III) в реакционной массе.

Для амина (II), который вследствие низкой основности ($pK_a = 2,22$) [15] не образует устойчивого хлоргидрата даже при специальном насыщении его хлорбензольного раствора хлористым водородом, скорость хлорирования определяли по уравнению (7):

$$\frac{dx}{d\tau} = K(a - x)^2, \text{ откуда } K = \frac{x}{a\tau(a - x)} \quad (7).$$

Результаты измерений приведены в таблице 1.

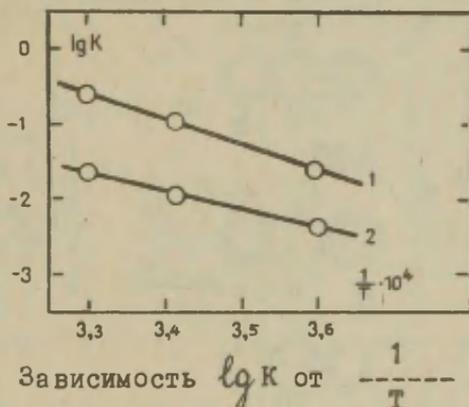


Рис. 1. Зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$

- 1 — 4-хлор-1-аминсантрахинон
 2 — 2-хлор-1-аминоантрахинон.

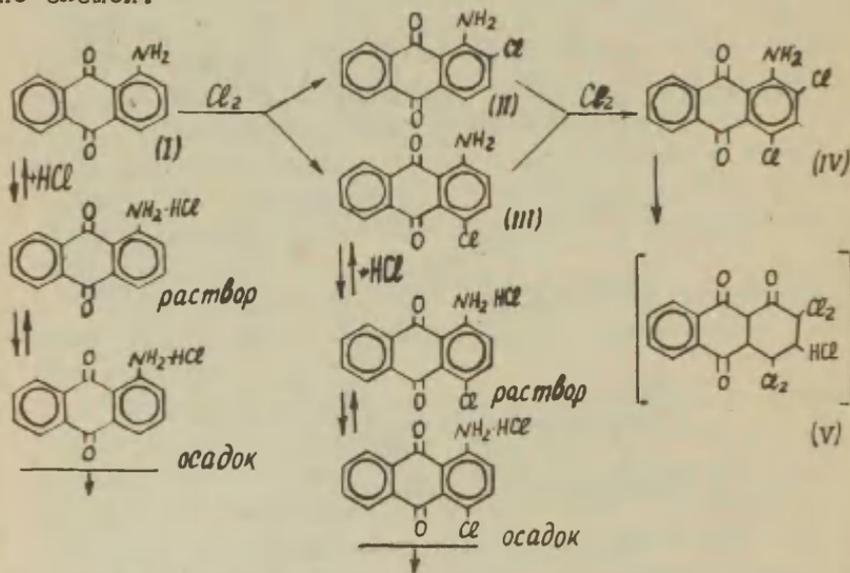
Для монохлораминоантрахинонов реакция изучалась при 5, 20, 30°, для 1-аминоантрахинона — лишь при 5°, вследствие высокой скорости реакции. 2,4-Дихлор-1-аминоантрахинон в выбранных условиях далее не хлорируется. Во всех случаях константы скорости реакции, рассчитанные по уравнениям (6) и (7), сохраняют удовлетворительное постоянство по ходу процесса и при различных

исходных концентрациях амина и хлора.

Для монохлор-1-аминоантрахинонов константы скорости реакции в изученном интервале температур подчиняются уравнению Аррениуса (рис.1). Порядок реакции хлорирования монохлор-1-аминоантрахинонов, определенный по Оствальду-Нойесу [17], равен 2.

Скорость хлорирования амина (II) в положение 2 на порядок выше, чем амина (III) в положение 4 (табл.1). Это, по-видимому, связано со значительно большей основностью (III) (на 2 единицы pK_a) [15].

На основании проведенных исследований хлорирование 1-аминоантрахинона в хлорбензоле может быть представлено схемой:



Скорость хлорирования амина (I) до монохлорпроизводных весьма высока и соизмерима со скоростью хлорирования нафталина и фенантрена [18]. Дальнейшему количественному протеканию реакции до 2,4-дихлор-1-аминоантрахинона мешает образование хлоргидратов более основных аминоантрахинонов (II) и (III), которые выводят часть аминов из среды реакции, способствуя появлению продуктов более глубокого хлорирования (V), образующихся при взаи-

Таблица 1

Хлорирование 1-аминоантрахинона и его монохлорпроизводных
хлором в хлорбензоле.

№-№ пп	Формула исходного продукта	Формула конечного продукта	Начальная концентрация амина и хлора (а=в), моль.л	$t, ^\circ\text{C}$	К, л.моль ⁻¹ .сек ⁻¹	Е, ккал/моль	$\lg A$
1.			0,0025	5	0,74	-	-
			0,0025	5	0,37	-	-
2.			0,01	5	0,0044+0,0002	10,72+0,07	6,55
			0,0025	20	0,0110±0,0005		
			0,01	20	0,0106+0,0007		
			0,01	30	0,021 +0,001		
3.			0,0025	5	0,027 +0,002	15,47+0,06	10,0
			0,01	5	0,024 +0,0003		
			0,01	20	0,1006+0,0002		
			0,01	30	0,244 +0,004		
4.			0,0025	5	0	-	-
			0,0025	30	0	-	-

модействии (1У) с избытком хлора. Особенно резко это проявляется под конец реакции (после 50% превращения), когда в реакционной массе нарастает концентрация хлористого водорода.

Возможность завершения реакции, по-видимому, определяется степенью диссоциации и растворимостью хлоргидратов аминов (I) и (III).

Выяснение роли этих факторов явится предметом дальнейших исследований.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фр.пат.1262253 (1961); Фр.пат. 1290522 (1962); Англ.пат.300127(1961); Японск.пат. 3296(1963).
2. Пат.США 2169196(1940); Англ.пат.957146 (1962); В.Н.Понятский, авт.свидет.СССР, 51134 (1937).
3. Герм.пат.203083; Збл., 1908, П, 1659.
4. Англ.пат.634646 (1950).
5. Пат.США 2128178; Збл., 1938, П, 4313.
6. Т.Zincke, в.21, 1027-1048 (1888).
7. Герм.пат.400254, Збл., 1925, 1, 300.
8. А.Вайсбергер, Органические растворители, изд.Инлит.М, 172 (1952).
9. W.H.Beisler, L.W.Jones, J. Am. Chem. Soc., 44, 2296 (1922).
10. Герм.пат.275517; Збл., 1914, П, 278; Fndl., 12, 444.
11. К.К.Мозгова, ЖОХ, 19, 773-776 (1949).
12. Англ.пат.336990, Збл., 1932, П, 925.
13. S.D.Bedekar, B.D.Tilak, K.Venkataraman, Proceedings of the Indian Academy of Sciences, 23A, 236-248 (1948).
14. Н.П.Комарь, ЖАХ, 7, 325 (1952).
15. Ю.Е.Герасименко, С.С.Ткаченко, Я.Б.Штейнберг. Этот сборник, 6, 4(22), 1065 (1969).
16. А.Б.Раковский, Химическая кинетика и катализ, ГНТИ, 21 (1931).
17. A.Frost, R.Pearson, Kinetics and Mechanism, New York-London, 4I, 43 (1953).
18. M.J.Dewar, T.Mole, J.Chem.Soc., 1957, 342.

Halogenated I-Aminoanthraquinones.

II. Kinetics of Chlorination of I-Aminoanthraquinone and Its Chloroderivatives

Yu.Ye.Gerasimenko, S.S.Tkachenko, Ya.B.Shteinberg

The Rubezhansk Branch of Investigation-Research Institute of Organic Semi-Products and Dyestuffs

Received November 9, 1969

S u m m a r y

The kinetics of chlorination of I-aminoanthraquinone and its 2-,4-, and 2,4-chloroderivatives in chlorobenzene has been investigated. The rate measurements were carried out in chlorobenzene-water emulsion (in the presence of $K_2S_2O_5$) at 5, 20, and 30°C by potentiometric titration. The values of the second-order rate constants of I-aminoanthraquinone and its chloroderivatives have been calculated according to Eqs. (6) and (7). For the obtained kinetic data see Table in Russian text.

The energy of activation has been calculated as well.

An important role of the formation of chlorohydrate of I-aminoanthraquinone and its 4-chloroderivative in the studied reactions has been suggested.

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ФЕНАЦИЛБРОМИДА С
АМИНАМИ

Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина

Донецкое отделение физико-органической химии института
физической химии им.Л.В.Писаржевского АН УССР,
Донецкий государственный университет.

Поступило 13 октября 1969 г.

Изучено влияние различных по полярным свойствам растворителей на скорость процесса между фенацилбромидом и некоторыми аминами (метиламин, н-бутиламин, анилин, диэтиламин, пиперидин и триэтиламин). Влияние структуры аминов на их реакционную способность осуществляется по индукционному и стерическим механизмам и описывается уравнением Свена-Скотта.

Показано, что нитробензол, хлорбензол, циклогексан и гексан влияют на данные реакции преимущественно по механизму неспецифической сольватации, в то время как бензол проявляет ещё и дополнительный эффект специфической сольватации, обусловленный его полярностью.

Влияние неспецифической сольватации на скорость исследуемых процессов количественно описывается уравнением Кирквуда. На основании полученных зависимостей рассчитаны дипольные моменты переходных комплексов и точечное разделение заряда в них для реакций всех аминов.

Полученные результаты согласуются со стадийной схемой протекания исследуемых реакций, в соответствии с которой сначала быстро образуется комплекс Дьюара-Уинстайна, который затем в медленной стадии распадается на конечные продукты.

Обсужден механизм рассматриваемых реакций и высказано предположение, что стадия образования продуктов реакции лимитируется разрывом связи углерод-галоген. Отщепление протона в реакциях первичных и вторичных аминов происходит быстро вслед за разрывом указанной связи. Третичные амины реагируют с фенацилбромидом по механизму, однотипному с тем, который имеет место в реакции первичных и вторичных аминов.

При исследовании кинетики взаимодействия фенацилбромида с рядом алифатических аминов в нитробензоле и бензоле [I] было установлено, что этот процесс чувствителен к изменению характера растворителя. Однако определенных выводов о влиянии природы среды на скорость исследуемой реакции тогда сделать не удалось, так как было изучено только два растворителя. В настоящей работе мы решили расширить их число. При этом в дополнение к двум названным выше растворителям были взяты такие, которые обычно взаимодействуют с реагентами лишь по типу неспецифической сольватации, а именно: гексан, циклогексан и хлорбензол. Весь набор из пяти растворителей характеризуется довольно широким диапазоном диэлектрических постоянных (от 1.90 у гексана до 34.75 у нитробензола). Исследованию скорости взаимодействия фенацилбромида с различными аминами в этих растворителях и посвящена настоящая статья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

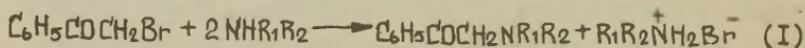
Фенацилбромид, пиперидин, триэтил-, диэтил-, н-бутил-, метиламины и анилин приготавливали для кинетических измерений, как описано ранее [I]. Гексан и циклогексан осушивали металлическим натрием и ректифицировали над свежей его порцией (первая и последняя фракции отбрасывались). Всу-

шенный над хлористым кальцием хлорбензол перегоняли, сушили пятиокисью фосфора и перегоняли. Физические характеристики очищенных таким образом растворителей совпадали с литературными данными.

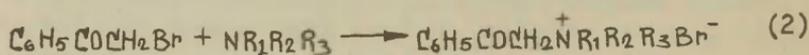
Приготовление рабочих растворов реагентов, их аналитический контроль и анализ полноты прохождения процессов производились по ранее описанной методике [1].

Каждое кинетическое измерение проводили по 2-3 раза. Оценка точности средних значений констант производилась при помощи методов математической статистики, постоянные линейных уравнений вычислялись по экспериментальным данным методом наименьших квадратов, как и в [1], за исключением того, что здесь доверительные интервалы характеризуются среднеквадратичным отклонением.

Контрольными опытами [1] установлено, что исследуемые реакции протекают количественно и необратимо в соответствии со стехиометрией уравнения (1) для случая первичных и вторичных аминов.



и уравнения (2) для третичных аминов.



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [1,2] было показано, что скорость реакции фенацилбромида с аминами описывается уравнением второго порядка, которое в случае существенного избытка амина записывается в виде:

$$\frac{dx}{dt} = k\beta(a-x) \quad (3)$$

здесь a и β (моль/л) - соответственно начальные концентрации фенацилбромида и амина, k (л/моль·сек) - константа скорости процесса, x (моль/л) - текущая концент-

Таблица I.

Кинетика взаимодействия фенацилбромида с пиперидином в циклогексане при 25°.

Время (в час)	Выход (%)	$k \cdot 10^3$ (л/моль·сек)	Время (в час)	Выход (%)	$k \cdot 10^3$ (л/моль·сек)
$\alpha = 0,005$ $\beta = 0,0495$			$\alpha = 0,0025$ $\beta = 0,0263$		
0,5	11,7	1,39	0,5	6,3	1,37
0,8	17,1	1,40	2,0	19,0	1,11
1,0	21,3	1,34	3,0	29,8	1,25
1,5	29,7	1,32	4,0	39,3	1,32
2,0	37,3	1,31	7,0	58,0	1,31
2,5	42,2	1,23	10,0	65,0	1,11
3,0	48,2	1,23	13,0	75,2	1,13
5,0	69,2	1,32	22,0	90,2	1,12
$k_{cp} = (1,32 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$			$k_{cp} = (1,22 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$		

рация продукта реакции в момент времени t (сек).

Из табл. I, где в качестве примера приведены результаты по исследованию кинетики взаимодействия фенацилбромида с пиперидином в циклогексане, следует, что константа скорости, вычисленная по интегральной форме уравнения (3), практически не изменяется как по ходу процесса, так и с изменением начальных концентраций реагентов. Это свидетельствует о том, что скорость в данном случае действительно описывается уравнением (3). Аналогичная картина наблюдается и в случае других исследованных нами реакций, когда концентрации реагентов были достаточно малы. Исключение составляло взаимодействие фенацилбромида с некоторыми аминами в гексане. Здесь при значительных концентрациях реагентов наблюдается существенный рост эффективной константы скорости по ходу процесса, что может быть обусловлено каталитическим действием продуктов реакции [3, 4]. Это подтверждается данными табл. 2, из которых видно, что

ТАБЛИЦА 2

Кинетика взаимодействия фенацилбромида с пиперидином в гексане при 25°.

Время (в мин.)	Выход (в %)	$k \cdot 10^3$ (л/моль·сек)	Время (в мин.)	Выход (в %)	$k \cdot 10^3$ (л/моль·сек)	Время (в мин.)	Выход (в %)	$k \cdot 10^3$ (л/моль·сек)
$\alpha = 0,005 \quad \beta = 0,0505$			$\alpha = 0,0025 \quad \beta = 0,026$			$\alpha = 0,00125 \quad \beta = 0,0135$		
10	7,7	2,65	0,75	6,7	0,98	0,5	1,8	0,752
15	18,4	5,41	1,0	9,8	1,11	1,0	4,2	0,878
20	28,7	5,58	1,5	18,0	1,41	1,5	5,0	0,710
25	35,5	5,78	2,0	26,0	1,61	2,3	8,1	0,747
30	49,7	7,56	2,5	28,4	1,43	3,0	10,6	0,770
45	58,8	6,51	2,9	33,4	1,49	4,0	15,4	0,863
65	65,0	5,33	4,0	40,7	1,40	5,0	14,6	0,652
90	70,9	4,53	10	61,1	1,01	6,0	20,4	0,783
$k_{экстр.} = 0,66 \cdot 10^{-3}$			$k_{экстр.} = 0,75 \cdot 10^{-3}$			$k_{cp.} = (0,770 \pm 0,026) \cdot 10^{-3}$		

с уменьшением начальной концентрации реагентов эффективная константа скорости всё менее изменяется по ходу реакции и, наконец, при $\alpha = 0,00125$; $\beta = 0,0135$ становится постоянной, совпадающей со значениями, полученными путём экстраполяции [5] величин "текущей" константы на нулевое время в опытах с более высокими α и β .

Принимая во внимание сказанное выше, мы стремились производить кинетические измерения в гексане и по необходимости в циклогексане при таких низких значениях α и β , при которых нет заметного хода константы скорости во времени (ср. 4). И лишь в случае более медленных реакций, когда нельзя было избавиться от влияния автокаталитических эффектов посредством разбавления раствора реагентов, константа скорости вычислялась только экстраполяционным методом [5]. Примером этого может быть реакция триэтиламина в гексане ^{*/}.

Сводные данные по кинетике изученных реакций приведены в табл.3, откуда видно, что в каждом из исследованных растворителей изменение реакционной способности аминов происходит примерно в одном и том же порядке: пиперидин > метиламин < диэтиламин < бутиламин > триэтиламин > анилин. Причины наблюдающегося уменьшения скорости реакций в указанном ряду определяются разной степенью локализации плотности неподеленных электронов на атоме азота в аминогруппе и интенсивностью их стерического экранирования углеводородными заместителями [1].

При сопоставлении данных по реакционной способности различных аминов в одном растворителе ($\lg k_2$) с таковыми в бензоле ($\lg k_B$) наблюдается прямолинейные зависимости (рис.1). Наклон прямых, примерно равный единице, свидетельствует о том, что изменение сольватации реагентов при перемене растворителя преимущественно сказывается на общем изменении скорости реакции всех аминов и практически не влияет на соотношение между реакционной способностью каждого из аминов. Это указывает на то, что

^{*/} В связи с этим в табл.3 приведено точечное, а не интервальное значение константы скорости этой реакции.

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости ($k \cdot 10^3$, л/моль·сек) реакций аминов с фенацилбромидом в различных растворителях при 25°.

№ п/п	Растворители	ε [6]	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	АМИНЫ					
				Метил-амин	Бутил-амин	Диэтил-амин	Триэтил-амин	Пиперидин	Анилин
				$n=5,21^a)$	5,04	4,75	4,09	5,59	4,49
1.	Гексан	1,90	0,188			0,0773± ±0,0018	0,00391	0,770± ±0,026	
2.	Циклогексан	2,02	0,202		0,0376± ±0,0010	0,118± ±0,002	0,00412± ±0,00010	1,27± ±0,03	
3.	Бензол [1]	2,275	0,230	3,73	2,25	2,53	0,174	72,4	0,00324
4.	Хлорбензол	5,61	0,377	4,82± ±0,07	5,34± ±0,09	6,27± ±0,02	0,595± ±0,001	150±3	0,00304± ±0,00005
5.	Нитробензол [1]	34,75	0,479	197	123	96	4,78	2630	0,0833

^{a)} Значения n взяты из [7].

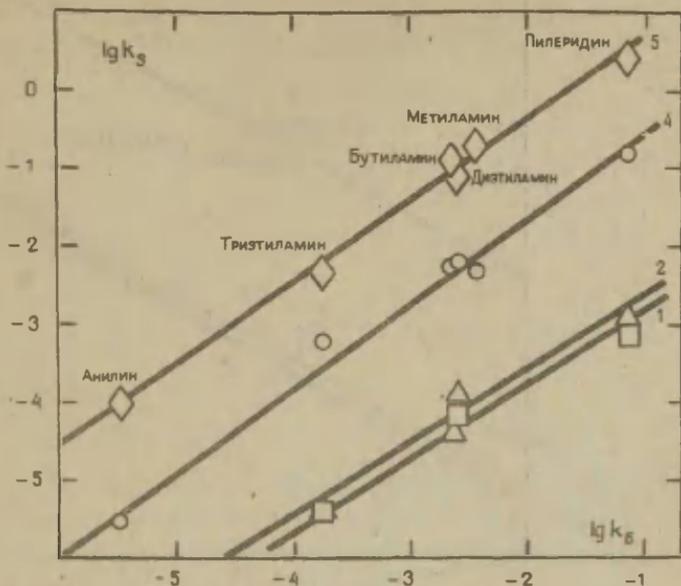


Рис. I. Сопоставление реакционной способности аминов в различных растворителях с таковой в бензоле. Нумерацию растворителей см. в табл. 3.

выбранные растворители, вероятно, взаимодействуют с реагентами только по механизму физической сольватации, т.е. данный тип сольватации не связан с образованием химических (например, водородных) связей. Кроме того, найденная закономерность (рис. I) может служить подтверждением сделанного ранее [1] предположения о том, что все исследуемые нами амины (как первичные и вторичные, так и третичные) реагируют с фенацилбромидом в изученных растворителях по одному и тому же механизму.

Реакционная способность исследованных алифатических аминов во всех растворителях удовлетворительно подчиняется (рис. 2) уравнению Свена-Скотта:

$$\lg k = \lg k_0 + sn \quad (4)$$

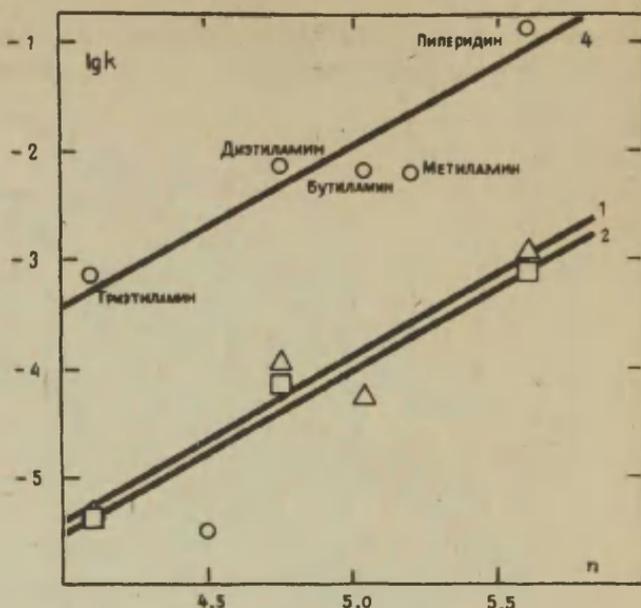


Рис.2. Сопоставление реакционной способности аминов в различных растворителях с величинами ρ . Нумерацию растворителей см. в табл.3.

где S - чувствительность реакционной серии к изменению нуклеофильности амина, характеризуемой постоянной ρ .

Необходимо отметить, что точка для анилина при использовании для неё значения $\rho = 4,49$ (табл.3) здесь как и ранее [1], существенно отклоняется вниз от прямой, проведенной по точкам для алифатических аминов. Причины этого нами уже были рассмотрены [1]. Результаты количественной обработки зависимостей, представленных на рис.2, приведены в табл.4. Они ещё раз свидетельствуют о том, что в пределах ошибки эксперимента влияние структуры аминов во всех случаях проявляется примерно равным образом (коэффициенты S почти совпадают между собой).

Из данных табл.3 следует, что реакционная способность всех аминов возрастает с увеличением диэлектрической по-

Таблица 4

Параметры корреляции ^{а)} реакционной способности аминов в различных растворителях по уравнению (4).

№ п/п	Растворители	$\lg k_0$	ρ	r
1.	Гексан	-11,51	1,52	0,992
2.	Циклогексан	-11,60	1,53	0,923
3.	Бензол	-10,24	1,56	0,944
4.	Хлорбензол	-8,92	1,37	0,894
5.	Нитробензол	-9,26	1,69	0,971

а) В связи с невысокими коэффициентами корреляции приведенные зависимости рассматриваются как ориентировочные, поэтому здесь доверительные интервалы в $\lg k_0$ и ρ не определялись.

стоянной растворителя. Последнее указывает на то, что переходное состояние рассматриваемых реакций является более полярным, чем исходное (ср.[8]).

На рис. 3 приведено сопоставление скорости реакции триэтиламина с фенацилбромидом ($\lg k$) в различных растворителях со скоростью некоторых реакций Меншуткина ($\lg k_n$) в тех же растворителях. Получение здесь прямых с наклоном, близким к единице, указывает (с учётом данных рис.1) на идентичность влияния растворителя на обе серии реакций, что может свидетельствовать в пользу родственности их механизмов. В соответствии с этим в исследуемой нами реакции нуклеофил должен взаимодействовать в переходном состоянии преимущественно с α -углеродным атомом фенацилбромида (ср. [I, IO, II]), как это представлено схемой (5), где в качестве нуклеофила взят третичный амин:

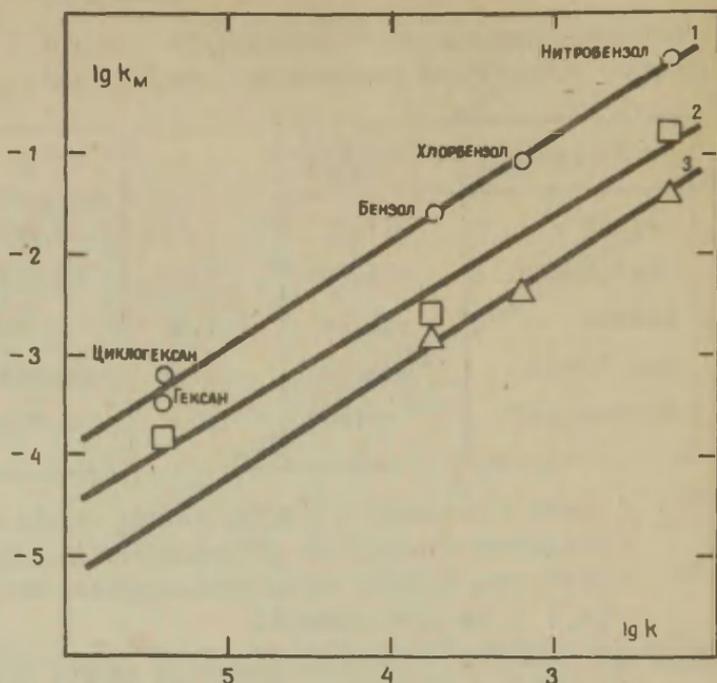
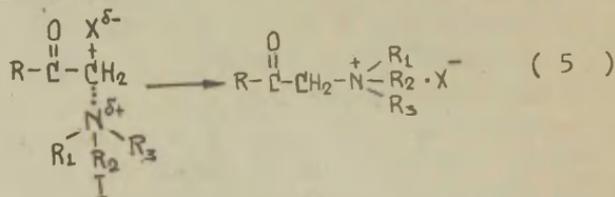


Рис. 3. Сопоставление $\lg k$ для реакции между триэтил-амином и фенацилбромидом соответственно с $\lg k_M$ для реакции между:
 1 - триэтиламиноом и этидиодидом [9а],
 2 - триметиламиноом и п-нитробензилбромидом [9б],
 3 - пиридина и метилиодида [9в] в различных растворителях.



Влияние выбранных нами растворителей может быть описано уравнением Кирквуда [12,13,14], которое для случая реакции между двумя полярными молекулами А и В имеет вид:

$$\lg k = \lg k_0 + b \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \quad (6)$$

где k и k_0 - соответственно константы скорости в среде с диэлектрической постоянной ϵ и в газовой фазе ($\epsilon = 1$). Постоянная b определяется как

$$b = \frac{1}{2.3kT} \left(\frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} - \frac{\mu_A^2}{r_A^3} - \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \right) \quad (7)$$

Здесь k - постоянная Больцмана, T - температура, μ_A , μ_B , r_A , r_B , r_{\neq} , μ_{\neq} и r_{\neq} - соответственно дипольные моменты и радиусы исходных молекул и активированного комплекса.

Некоторые примеры, свидетельствующие о применимости уравнения (6) к исследуемым процессам, показаны на рис.4, откуда видно, что точки для всех растворителей (за исключением бензола) ложатся на одну прямую с достаточно высокими коэффициентами корреляции (см. табл.5). Это подтверждает сделанный ранее [13] вывод о том, что предельные углеводороды и производные бензола с электроотрицательными заместителями воздействуют на скорость проходящих в них процессов преимущественно по механизму неспецифической сольватации. В случае же бензола на скорость реакции существенное влияние оказывает ещё и дополнительная сольватация, обусловленная поляризуемостью растворителя [15], что приводит к заметным отклонениям от общей прямой (см. рис.4).

Рассчитанные методом наименьших квадратов коэффициенты прямых, описываемых уравнением (6), приведены в табл.5. При этом величины b оказались довольно близкими к аналогичным значениям для реакций Меншуткина [13], что ещё раз может свидетельствовать в пользу родственности механизмов этих процессов. Из найденных значений b при помощи уравнения (7) можно произвести расчёт дипольного момента активированного комплекса (μ_{\neq}) при следующих допущениях. Радиус молекулы исходного вещества определялся при условии, что она имеет форму шара, по

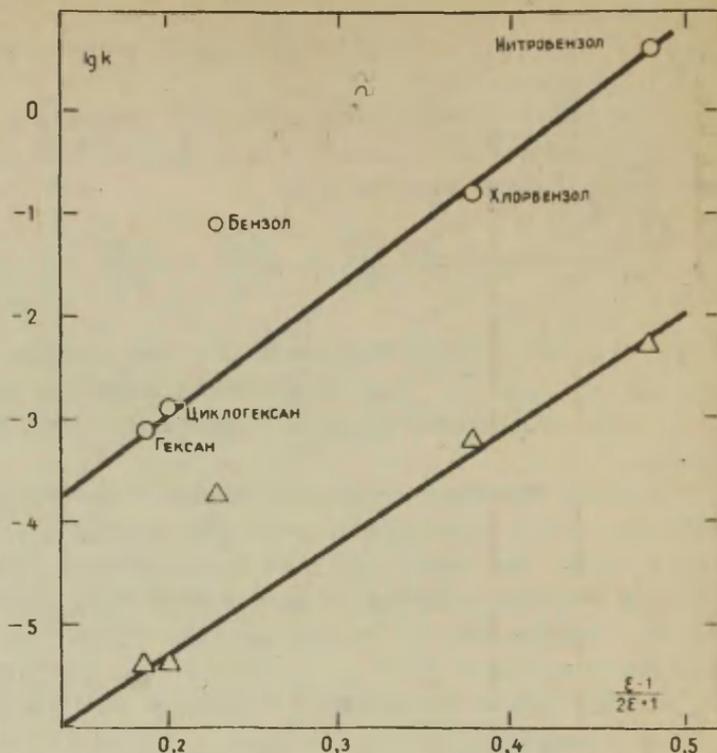


Рис. 4. Зависимость скорости реакций пиперидина и триэтиламина с бензилбромидом в различных растворителях от $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$.

уравнению [13]: $r = \frac{3M}{4\pi dN}$, где M - молекулярный вес, d - плотность вещества и N - число Авогадро. Размер активированного комплекса (r_{\ddagger}) рассчитывался по формуле $r_{\ddagger}^3 = r_A^3 + r_B^3$, получающейся в предположении, что объём его равен сумме объёмов исходных молекул [13, 14]. Значения дипольных моментов (μ) и плотности (d) аминов приведены в табл. 5. Дипольный момент бензилбромида принят равным 3,16D [16], а значение его плотности - 1,647 г/см³ [17]. Вычисленные таким образом значения μ_{\ddagger}

ТАБЛИЦА 5

значения δ , $\rho g k_0$, μ , δ_{\neq} для реакций некоторых аминов с феноцилбромидом при 25°.

№ п/п	Амины	$d[I7]$	$\mu[I6]$	$\rho g k_0$	δ	r	s	$\mu \cdot 10^{18}$	δ_{\neq}
1.	Метиламин	0,699 ^{a)}	1,27	-3,00	15,2	-	10,7	10,7	0,525
2.	Бутиламин	0,7401	1,35	-6,93 \pm 0,18	12,7 \pm 0,5	0,9998	0,095	11,3	0,553
3.	Диэтиламин	0,7056	1,14	-6,10 \pm 0,13	10,5 \pm 0,5	0,9994	0,131	10,5	0,515
4.	Триэтиламин	0,7232	0,31	-7,60 \pm 0,23	11,0 \pm 0,7	0,9987	0,170	11,4	0,560
5.	Пиперидин	0,8622	1,19	-5,36 \pm 0,07	12,1 \pm 0,2	0,9998	0,055	11,0	0,539
6.	Анилин	1,022	1,52	-10,59	13,6	-	-	11,4	0,562

а) При -11°С.

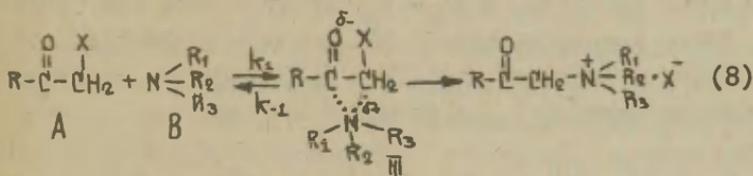
б) Здесь s обозначает общую дисперсию.

приведены в табл.5. Они, как и величины δ , примерно совпадают с аналогичными значениями для родственных реакций Меншуткина [13] и реакции взаимодействия фенацилбромида с α -пиколином ($\rho_{\neq} = 7,8 D$) [18], но отличаются от ρ_{\neq} для таких реакций нуклеофильного замещения, как, например, взаимодействие п-нитробензолсульфобромида с п-анизидином ($\rho_{\neq} = 18,8 D$) [3] и уксусного ангидрида с м-хлоранилином ($\rho_{\neq} = \sim 0$) [13].

Исходя из значений дипольных моментов переходных комплексов, можно рассчитать точечное разделение зарядов в них. Это было сделано при следующих допущениях: а) в исследуемых нами реакциях нуклеофил взаимодействует в переходном состоянии преимущественно с α -углеродным атомом [I, II, IO, I8] (см. комплекс I) и б) длины связей Br-C и C-N в переходном комплексе определялись как сумма ковалентного радиуса атома углерода и средних значений, полученных из величин ковалентного и ионного радиусов атомов брома и аммонийного иона [3, I8]. Найденные значения δ_{\neq} (табл.5) свидетельствуют о существенном разделении заряда в переходном комплексе. Они согласуются с достаточно высокой чувствительностью изучаемых процессов к влиянию полярности растворителя. Обращает на себя внимание тот факт, что полученные величины δ_{\neq} достаточно хорошо совпадают между собой для всех реакций аминов. Это может служить дополнительным подтверждением сделанного ранее [I] вывода относительно родственности механизма реакций первичных, вторичных и третичных аминов с α -галогенкетонами. Если бы механизмы процессов с участием аминов названных классов были различными, то один и тот же метод расчёта для разных серий реакций вряд ли бы привел к почти одинаковым значениям δ_{\neq} .

Уже отмечалось, что характер влияния растворителя на скорость взаимодействия аминов с фенацилбромидом указывает на родство механизмов этой реакции и реакции Меншуткина. О том же свидетельствует и ряд литературных данных [IO, II, I8, I9]. С другой стороны, особенности в структуре α -галогенкетона должны, несомненно, как-то проявиться в меха-

низме его реакций с нуклеофилом, что в действительности и обнаруживается при анализе некоторых экспериментальных результатов [20,21]. В соответствии с этим в настоящее время считается, что реакции галогенкетонс с нуклеофилами протекают через образование комплекса Дьвара-Уинстайна [20,22] (см. комплекс III в схеме (8)). Так как существование этого комплекса хорошо согласуется со всеми имеющимися экспериментальными данными [20], а переходное состояние на стадии образования продуктов реакции должно быть близким к I (см. выше), то напрашивается предположение о протекании рассматриваемой реакции в несколько стадий. Первая из них должна через какое-то переходное состояние II вести к образованию комплекса Дьвара-Уинстайна (III), который затем через переходное состояние I превращается в продукты реакции:



Для упрощения рассуждений примем, что первая стадия будет сравнительно быстрой и равновесной ^{*}. Тогда эффективная константа скорости должна определяться как

$$k_{\text{эп.}} = \frac{k_2}{k_{-1}} \cdot k_1 \quad (9)$$

где k_1 , k_2 и k_{-1} - соответственно константы скорости образования и распада комплекса на конечные и исходные вещества. Соотношение между функцией Кирквуда и логарифмом константы скорости на каждой стадии будет описываться уравнениями:

^{*} Предположение о том, что вторая из рассматриваемых стадий является более быстрой, чем первая (см., например, [23]), отпадает из-за существенного различия в скоростях реакций фенацилгалогенидов: хлорида, бромиды и иодида [20].

$$\lg k_1 = \lg k_{1,0} + \frac{1}{2.3kT} \left(\frac{\mathcal{M}_{II\ddagger}^2}{r_{II\ddagger}^3} - \frac{\mathcal{M}_A^2}{r_A^3} - \frac{\mathcal{M}_B^2}{r_B^3} \right) \cdot \frac{e-1}{2e+1} \quad (I0)$$

$$\lg k_2 = \lg k_{2,0} + \frac{1}{2.3kT} \left(\frac{\mathcal{M}_{I\ddagger}^2}{r_{I\ddagger}^3} - \frac{\mathcal{M}_{II}^2}{r_{II}^3} \right) \cdot \frac{e-1}{2e+1} \quad (II)$$

$$\lg k_{-1} = \lg k_{-1,0} + \frac{1}{2.3kT} \left(\frac{\mathcal{M}_{II\ddagger}^2}{r_{II\ddagger}^3} - \frac{\mathcal{M}_{II}^2}{r_{II}^3} \right) \cdot \frac{e-1}{2e+1} \quad , \quad (I2)$$

где $\mathcal{M}_{II\ddagger}$, $r_{II\ddagger}$ и $\mathcal{M}_{I\ddagger}$, $r_{I\ddagger}$ — соответственно относятся к переходным состояниям образования комплекса и распада его на конечные продукты, а \mathcal{M}_{II} и r_{II} характеризуют сам комплекс. После логарифмирования (9) и подстановки туда соответствующих значений из (I0) — (I2) получаем следующее соотношение между $\lg k_{\text{эф}}$ и функцией Кирквуда:

$$\lg k_{\text{эф}} = \lg k_{\text{эф},0} + \frac{1}{2.3kT} \left(\frac{\mathcal{M}_{I\ddagger}^2}{r_{I\ddagger}^3} - \frac{\mathcal{M}_A^2}{r_A^3} - \frac{\mathcal{M}_B^2}{r_B^3} \right) \cdot \frac{e-1}{2e+1} \quad (I3)$$

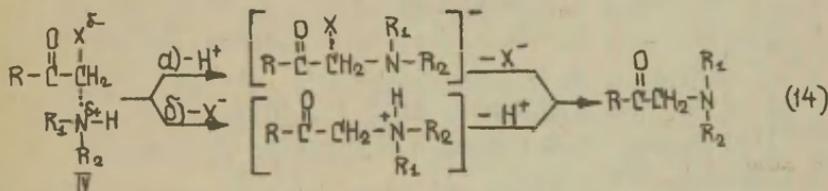
Выходит, что суммарный эффект полярности растворителя на скорость данной реакции, даже при условии её стадийности, будет определяться взаимодействием среды только с исходными реагентами и с переходным состоянием \bar{I} , характеризующим развал комплекса \bar{III} на конечные продукты ^{*}.

Так как структура \bar{I} близка к строению переходного комплекса в реакциях Меншуткина, то и влияние растворителей на скорость этих двух процессов должно быть достаточно близким, что и имеет место в действительности (см. выше).

^{*} Если предположить, что конечной стадии образования продуктов реакции предшествует не одна, а несколько равновесных стадий, то легко показать, что и в этом случае влияние растворителя будет описываться уравнением (I3).

Итак, результаты исследования влияния среды на скорость взаимодействия аминов с фенацилбромидом согласуются с равновесным образованием в этих реакциях комплекса Дьюара-Уинстайна III.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать некоторые выводы относительно пути распада переходного комплекса I. Дело в том, что для процессов с участием первичных и вторичных аминов можно предположить две схемы образования продуктов реакции. Согласно одной из них вначале от электрически нейтрального комплекса IV* отщепляется протон (путь а) в схеме (I4)), а затем уже



в отрицательно заряженном промежуточном продукте разрывается связь галогид-углерод. В соответствии с другой схемой (путь б)) первой стадией должен быть отрыв галогид-иона с последующим отщеплением протона от положительно заряженного комплекса. Как уже указывалось, из данных по сопоставлению реакционной способности первичных, вторичных и третичных аминов в разных растворителях (рис. I), а также из вычисления величин следует, что все указанные амины вероятнее всего реагируют с α -галогенкетоним по однотипному механизму, но так как в случае третичных аминов возможен только путь б) (в IV водород при азоте замещен радикалом R₃), то это означает, что он является преимущественным и для остальных аминов (первичных и вторичных). Следует ещё раз обратить внимание на то, что если бы отщепление протона в случае частично замещенных аминов предшествовало разрыву связи углерод-галоген, то это несомненно нашло бы отражение и в характере влияния среды на скорость взаимодействия с участием первичных и вторичных аминов, с

*/ По сути дела IV - это I, где R₃ = H.

одной стороны, и третичных, с другой, из-за различий в проявлении эффектов сольватации в реакциях с разными механизмами. На самом же деле, как уже отмечалось, изменение природы растворителя сказывается на реакциях всех указанных аминов совершенно одинаково, что говорит об однотипности механизма этих реакций.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, ЖОХ (в печати).
2. Л.М.Литвиненко, Л.А.Перельман, ЖОрХ, 4, 2132 (1968).
3. Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, этот сборник, 5, вып.3, 862 (1968).
4. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ЖОХ, 33, 1059 (1963).
5. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.И.Токарев, Кинетика и катализ, 6, 510 (1965).
6. Справочник химика, "Химия", М.-Л., т. I, стр.950 (1966).
7. В.А.Палды, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., стр.267 (1967).
8. К.К.Ингольд, Механизмы реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 280 (1959).
- 9: а) Н.Grimm, Н.Ruf, Н.Wolf, Z.phys.Chem., 13В, 301 (1931);
б) Н.МсCombie, Н.Scarborough, F.Smith, J.Chem.Soc., 1927, 802;
в) Н.Pickles, С.Hinehelwood, J.Chem.Soc., 1936, 1353.
10. В.Моханты, G.Behera, М.Rout, Indian J.Chem., 5, 259 (1967).
11. В.С.Караван, Т.Е.Жеско, Н.Я.Цапова, Т.И. Темникова, этот сборник, 5, вып.2, 375 (1968).
12. J.Kirkwood, J.Chem.Phys., 2, 351 (1934).
13. В.А.Савёлова, Л.М.Литвиненко, этот сборник, 5, вып.3, 838 (1968).
14. Э.Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, "Мир", М., стр. 67 (1968).
15. R.Pincock, J.Am.Chem.Soc., 86, 1820 (1964).
16. О.А.Осипов, В.И.Минкин, Справочник по дипольным мо-

ментам, Изд. ВШ, М. (1965).

17. Справочник химика, "Химия", М.Л., т. II (1964).
18. Н. Нейдтманн, А. Шмидт, Н. Хартманн, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 70, 444 (1966).
19. Н. Ларрамона, С.г., 232, 849 (1951); С. Манниш, Н. Будде, Arch. Pharm., 271, 51 (1933); Д. Пасто, К. Гарвес, М. Серве, J. Org. Chem., 32, 774 (1967); Е. Хьюзес, Quart. Revs., 5, 245 (1951); Р. Пирсон, С. Лангер, Р. Уильямс, В. МакГуире, J. Am. Chem. Soc., 74, 5130 (1952).
20. Э. Илизл, в сб. "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, М., 102 (1960).
21. J. Conant, W. Kirner, J. Am. Chem. Soc., 46, 232 (1924).
22. М. Девар, "The electronic Theory of Organic Chemistry", Oxford University Press, L., 73 (1949); С. Винштейн, Е. Грэнвальд, Н. Джонс, J. Am. Chem. Soc., 73, 2700 (1951).
23. J. Baker, Trans. Faraday Soc., 37, 632 (1941).

Solvent Effects on Rates of Reactions of
Benzoymethyl Bromide with Amines

L.M.Litvinenko, A.P.Popov, Zh.P.Gelbina

Donetsk Division of Physical Organic Chemistry of the L.V.Pissarzhevsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Ukrainian S.S.R.

Donetsk State University

Received October 13, 1969

S u m m a r y

The kinetics of the reactions of benzoymethyl chloride with several amines in some solvents at 25°C has been investigated. Almost all the rates have been found to obey the second-order law. Exceptions were observed in case of some amines in hexane (see Table 2), where a self-catalytic effect can be revealed. Obtained data (see Table 3) show that in case of every solvent used the structural effects of amines can be shared between inductive and steric ones, meeting fair the Swain-Scott's equation. The correlation parameters are listed in Table 4. Comparing the reactivities of amines in various solvents (see Fig. 1), a common change of the rates of all amines dealt with can be observed. Consequently much common in the mechanisms of solvent effects upon all the reactants can be assumed. The effect of solvent is similar to that observed in case of Menshutkin's reaction.

In investigated reactions nitrobenzene, chlorobenzene, cyclohexane, and hexane act by the non-specific solvation mechanism while benzene, due to its polarizability, gives an additional specific solvation effect. The non-specific solvation effects have been described with Kirkwood's equation, from which the dipole moments and charge distributions of the intermediate complexes have been calculated (see Table 5)

A rapid formation of Dewar-Winstein's complex with its following slow cleavage to reaction products as well as a close similarity between the structures of the intermediates of investigated reactions and that of Menshutkin's reaction is to be supposed.

ПРОТОНИЗАЦИЯ АЦЕТОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.

Э.Р. Соонике, Ю.Л. Халдна

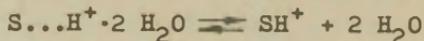
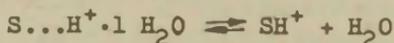
Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 19 ноября 1969 г.

Протонизация ацетона в водных растворах серной кислоты исследовалась по ультрафиолетовым спектрам поглощения, включая участок спектра от 190 до 220 нм. Индикаторное отношение I (4) ацетона практически не зависит от длины волны в интервале $192 \leq \lambda \leq 212$ нм. Полученные на этом участке спектра средние значения I хорошо описываются уравнением

$$I = 126 \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} + 2270 \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

что интерпретируется как указание на образование протонизованной формы ацетона (SH^+) в результате протекания параллельных реакций



Функция кислотности Гамметта H_A и функция кислотности H_A не применимы для описания зависимости I от состава среды, так как $d(\lg I)/d\text{H}_0 = 0.72$ и $d(\lg I)/d\text{H}_\text{A} \approx 1.35$.

Основность ацетона в водных растворах сильных кислот исследовалась в ряде работ ^{I-10}. В настоящее время общепринято считать, что ацетон имеет значение $\text{pK}_{\text{aB}} = -7,2$ (в H_0 шкале кислотности ^{II}). ^I Кемпбелл и Эдуард получили ^I

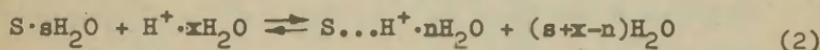
это значение pK_{aB} для ацетона при следующих (не доказанных) предпосылках:

а) протонизация ацетона в водной серной кислоте описывается схемой Бренстеда

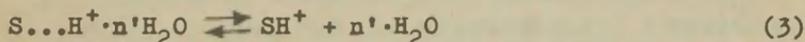


б) положение равновесия (I) определяется функцией кислотности Гамметта, т.е. $d \lg \left\{ \frac{[B]}{[BH^+]} \right\} / dH_0 = 1,0$

Наряду с этим существует также другая точка зрения^{3-5,7,8,12-14}, согласно которой в водных растворах серной кислоты ацетон (как и другие кетоны) образует продукт присоединения с гидратированными протонами



Равновесие (2) сдвинуто вправо уже в 10-15%-ом растворе серной кислоты^{4,13,14}. Согласно этой точке зрения^{3-5,7,8,12-14} наблюдаемые в крепких растворах серной кислоты значительные изменения в ультрафиолетовых спектрах поглощения ацетона отражают не равновесие присоединения протона по (I) а процесс дегидратации частиц $S \dots H^+ \cdot nH_2O$ (2), обусловленный резким уменьшением активности воды в этих условиях:



Положение равновесия (2) в случае ацетона исследовалось кондуктометрическим методом⁴. В водных растворах серной кислоты соответствующая константа равновесия⁴

$$K_{\beta_s} = \frac{[S \cdot nH_2O] h_0}{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]} = 2,0 \quad (pK_{\beta_s} = -0,31)$$

Основность ацетона исследовалась также методом т.н. "отравления" индикатора^{3,6}. Соответствующие численные значения pK , приведенные в работах Халдна⁶ и Уэлс'а³ хорошо совпадают между собой. По мнению авторов указанных работ^{3,6}, эти значения pK характеризуют равновесие (2). Однако к использованной в работах^{3,6} методике следует относиться с осторожностью, так как не исключено, что наблюдаемые там

эффекты вызваны не комплексообразованием (2), а изменением коэффициента активности индикатора (f_e) под влиянием прибавленного основания S_6 .

В настоящей работе сообщаются результаты исследования основности ацетона в водной серной кислоте по его ультрафиолетовым спектрам поглощения. При этом спектры снимались в более широком интервале длин волн (включая область 190-220 нм), чем в аналогичной работе Кемпбелла и Эдуарда¹.

Экспериментальная часть

Ацетон "ч.д.а." очищался по методике, описанной в работе⁴. Полученный препарат ацетона имел $n_D^{20} = 1,35876$ и $d_4^{20} = 0,7904$.

Для приготовления растворов применялись дистиллированная вода и серная кислота марки "х.ч.". Концентрации серной кислоты устанавливались по буре методом весового титрования.

Ультрафиолетовые спектры поглощения ацетона в водных растворах серной кислоты измерялись на спектрофотометре EPS-3T фирмы "Hitachi" при темп. $25,0 \pm 0,2^\circ C$ (толщина слоя раствора 0,1 или 1,0 см).

Все растворы ацетона готовились весовым методом непосредственно перед измерениями. Концентрации ацетона были в пределах 0,01-0,1 М. Обратимость исследуемых изменений в спектрах поглощения ацетона проверялось разбавлением раствора ацетона в 93,3%-ной H_2SO_4 водой до 29,2%-ного содержания H_2SO_4 . Значения молярного коэффициента погашения (ϵ_λ), вычисленные исходя из оптических плотностей раствора, полученного в результате вышеупомянутого разбавления, хорошо совпадают соответствующими значениями ϵ_λ для свежеприготовленного раствора ацетона в 29,2%-ной H_2SO_4 .

На рис. 1-3 приведены спектры поглощения ацетона в некоторых растворах серной кислоты.

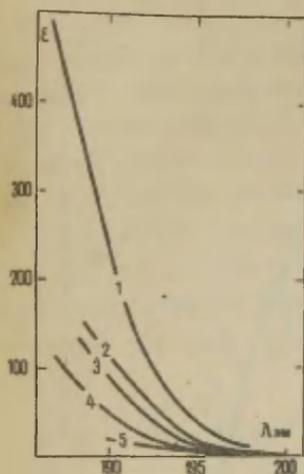


Рис. 1.

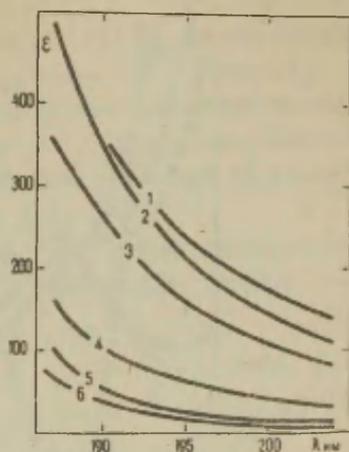


Рис. 2.

Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения ацетона в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$:
 1 - вода; 2 - 19,68% H_2SO_4 ; 3 - 29,25% H_2SO_4 ;
 4 - 43,7% H_2SO_4 и 5 - 54,4% H_2SO_4 .

Рис. 2. Ультрафиолетовые спектры поглощения ацетона в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$:
 1 - 93,3% H_2SO_4 ; 2 - 84,9% H_2SO_4 ; 3 - 80,1% H_2SO_4 ;
 4 - 74,9% H_2SO_4 ; 5 - 70,0% H_2SO_4 ; 6 - 66,5% H_2SO_4 .

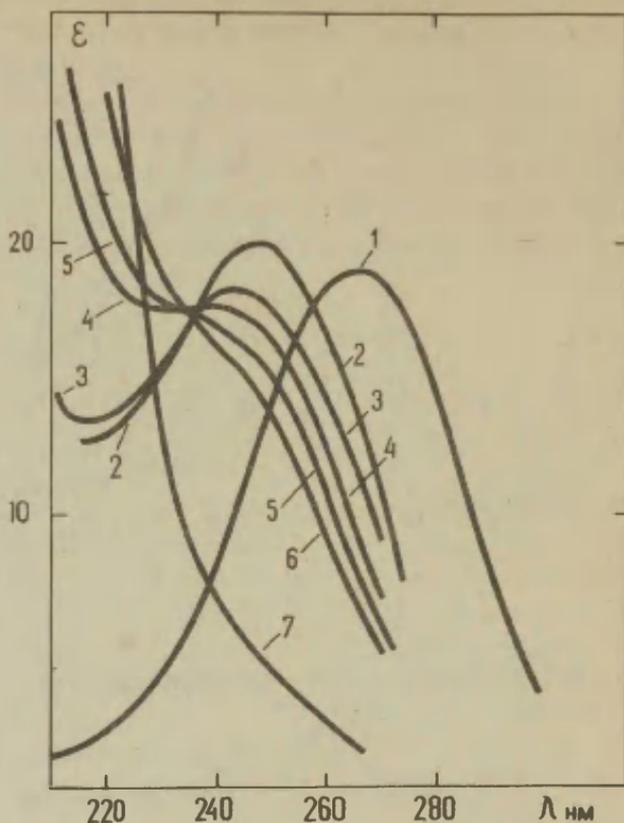


Рис. 3. Ультрафиолетовые спектры погашения ацетона в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$:
 1 - вода; 2 - 70,0% H_2SO_4 ; 3 - 72,1% H_2SO_4 ;
 4 - 74,9% H_2SO_4 ; 5 - 76,3% H_2SO_4 ; 6 - 78,1% H_2SO_4 ;
 7 - 84,9% H_2SO_4 .

Обсуждение результатов

При протонизации кетонов (в том числе и ацетона) в водной серной кислоте отмечен сдвиг максимума поглощения карбонильной группы ($\lambda_{\text{макс}} = 240 + 290 \text{ нм}$) при изменении концентрации H_2SO_4 ^{1,15,16}. Следствием этого является зависимость вычисляемого по уравнению

$$I = \frac{\epsilon_X - \epsilon_{SH^+}}{\epsilon_S - \epsilon_X} \quad (4)$$

индикаторного отношения (I) кетона (S) от длины волны (λ), выбранной для измерения $\epsilon_S, \epsilon_{SH^+}$ и ϵ_X ^{I,15} (через $\epsilon_S, \epsilon_{SH^+}$ и ϵ_X обозначены молярные коэффициенты погашения непротонизованной формы (S или S...H⁺·nH₂O), протонизованной формы (SH⁺) и их смеси соответственно. Вышесказанное подтверждается нашими данными, приведенными в табл. I.

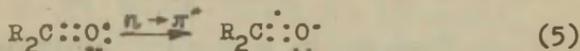
Это обстоятельство является серьезным препятствием на пути исследования равновесной протонизации кетонов в водных растворах сильных кислот.

Табл. I.

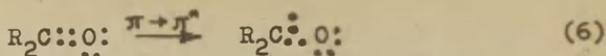
Зависимость индикаторного отношения I, (согласно (4)) для ацетона от длины волны λ

λ нм	lg I в	
	72,1% H ₂ SO ₄	84,9% H ₂ SO ₄
246,9	+ 1,15	- 0,46
253,2	+ 0,81	- 0,62
259,7	+ 0,62	- 0,82
266,7	+ 0,32	- 0,97

Полоса поглощения кетона с максимумом около 240 + 290 нм обусловлено т.н. $n \rightarrow \pi^*$ переходом^{I7}



Кроме этой, сравнительно слабой, полосы поглощения ($\epsilon_{\text{макс}} \leq 100$) у кетонов обнаружено и другая, более сильная полоса поглощения ($\epsilon_{\text{макс}} \geq 500$), с максимумом около 190 нм. Эта полоса поглощения является результатом т.н. $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода^{I7}



(или же, согласно Х.Х. Перкампусу¹⁸ обусловлено $n \rightarrow \sigma^*$ переходом).

Мы решили использовать эту коротковолновую полосу поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$ около 190 нм) для определения зависимости I (4) от состава системы вода - серная кислота. Однако следует отметить, что нам не удалось осуществлять измерений в максимуме указанной полосы, так как в водных растворах ацетона этот максимум смещен в сторону коротких волн и находится при $\lambda \leq 185$ нм, т.е. вне рабочего диапазона использованного спектрофотометра EPS - 3Т.

Численные значения молярных коэффициентов погашения ϵ_S и ϵ_{SH^+} , входящих в (4), определялись по зависимостям ϵ_λ от концентрации серной кислоты (значения λ выбирались через каждые 1000 см^{-1} , см. рис 4, 5). Эти значения ϵ_S и ϵ_{SH^+}

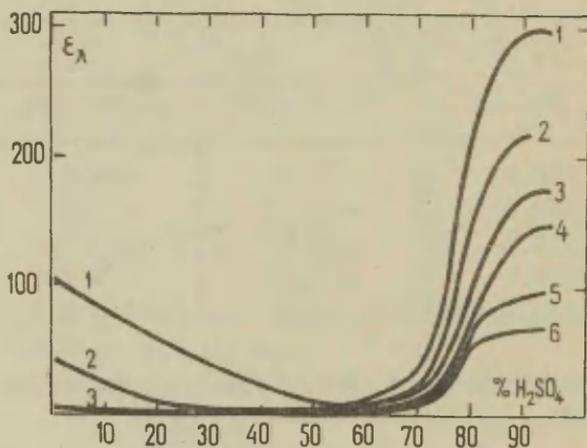


Рис. 4. Зависимость молярного коэффициента погашения от концентрации серной кислоты при следующих длинах волн: 1 - 192,3 нм; 2 - 196,1 нм; 3 - 200,0 нм; 4 - 204,1 нм; 5 - 208,3 нм; 6 - 212,8 нм.

(см. табл. 2) использовались для вычисления I по (4) (см. табл. 2). Как видно из табл. 2, в интервале длин волн

$\lambda = 192,3 + 212,8$ нм значения I для ацетона практически не зависят от λ . По нашему мнению это позволяет определить ис-

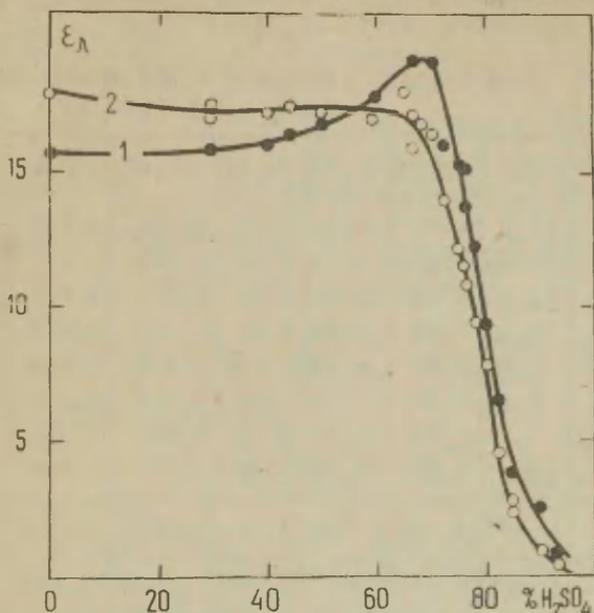


Рис. 5. Зависимость молярных коэффициентов погашения от концентрации серной кислоты при следующих длинах волн: I - 253,2 нм; 2 - 259,7 нм.

тинные значения I (4) при исследовании равновесной протонизации ацетона (а также, по всей вероятности, и других кетон). Интересно отметить, что значения I (4), вычисленные в интервале длин волн $\lambda = 192,3 + 212,8$ нм, удовлетворительно совпадают со соответствующими значениями I , вычисленными при 253,2 нм, и 259,7 нм т.е. вблизи максимума поглощения т.н. непротонизованной формы (S или $S \dots H^+ \cdot nH_2O$) непосредственно до существенной протонизации кетона.

Принимая приведенные в табл. 2 значения $I_{ср}$ в качестве истинных, т.е. не зависящих от λ , значений $I_{ср}$, можно приступить к рассмотрению зависимости $I_{ср}$ от состава среды. Если предположить, что протонизация ацетона идет по схеме Бренстеда (I) и, кроме того, описывается функцией кислотности Гамметта H_0 ¹¹, то следует ожидать линейной зависимости

Табель 2

Индикаторное отношение ацетона I (4) в водных растворах серной кислоты

λ нм	ϵ_B	ϵ_{SH^+}	Индикаторное отношение I при концентрации H_2SO_4						
			70,0%	72,1%	74,9%	75,6%	80,0%	82,1%	84,9%
192,3	10	298	10,1	5,85	2,90	2,28	0,470	0,263	0,091
196,1	5	220	9,80	6,20	3,15	2,37	0,520	0,271	0,137
200,0	2	176	11,4	5,70	2,96	2,52	1,095	0,475	0,225
204,1	0	148	5,58	7,22	3,94	3,11	0,762	0,510	0,346
208,3	2	96	8,40	6,84	4,92	2,62	0,425	0,270	0,175
212,8	2	68	6,45	4,58	2,35	1,91	0,218	0,176	0,081
253,2	0	19,3	-	6,42	3,83	3,71	0,930	0,510	0,240
259,7	0	17,4	18,3	4,12	2,35	2,00	0,813	0,359	0,152
$lg I_{cp}$ *)			1,000	0,769	0,519	0,410	-0,184	-0,451	-0,742
$\pm s_{lg I_{cp}}$ **)			0,069	0,028	0,041	0,035	0,069	0,056	0,074
- H_0 ¹¹			5,92	6,24	6,70	6,81	7,52	7,85	8,28
- $lg a_{H_2O}$ ²¹			1,36	1,52	1,72	1,80	2,29	2,55	2,92

*) I_{cp} - среднее значение I.

**) $s_{lg I_{cp}}$ - средняя квадратическая ошибка значения $lg I_{cp}$.

между $lg I_{cp}$ и H_0 , с наклоном $\frac{d \lg I_{cp}}{d H_0} = v = 1,00$. Ме-

тодом наименьших квадратов (с учетом средних квадратических ошибок значений I_{cp} - см. табл. 2) получено $v \pm s_v = 0,747 \pm 0,029$ (см. также рис. 6). Из отношения $(1,000 - v)/s_v$ следует (при 5 степенях свободы), что вероятность объяснения отклонения v от единицы только лишь случайными ошибками не превышает 0,001. Следовательно, функция кислотности Гамметта H_0 ¹¹ не применима для описания зависимости $lg I_{cp}$ от состава среды. Такой же

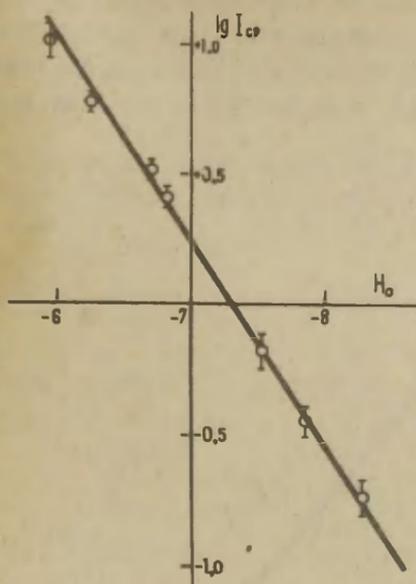
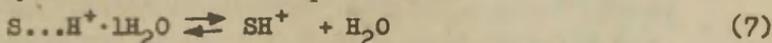


Рис. 6.

Зависимость логарифма индикаторного отношения (4) $\lg I_{cp} = \lg I_{cp}$ (см. табл. 2) ацетона от функции кислотности H_0 .¹¹.

вывод можно сделать относительно функции кислотности H_A ^{19,20}, поскольку $\frac{d \lg I_{cp}}{d H_A} = 1,35$.

Для проверки применимости второй гипотезы (см. схему (3)), допустим сперва, что наблюдаемые измерения в спектрах обусловлены смещением равновесия



Тогда $I = \frac{[S \dots H^+ \cdot H_2O]}{[SH^+]} = K_{h1} \cdot a_{H_2O}$

и следовательно, между $\lg I_{cp}$ и $\lg a_{H_2O}$ должна существовать линейная зависимость с наклоном $\frac{d(\lg I_{cp})}{d \lg a_{H_2O}} = w = 1,00$. Методом наименьших квадратов (см. также рис. 7) получено (с учетом средних квадратических ошибок значений I_{cp} , (см. табл. 2), $w \pm s_w = 1,147 \pm 0,039$). Можно допустить, что такое отклонение значения w от ожидаемого значения $w = 1,000$ обусловлено только лишь случайными ошибками. Однако из отношения $\frac{v}{w} = \frac{1}{w}$ (при 5 степенях свободы) следует,

что вероятность такого допущения не превышает 0,02. Из этого вытекает, что, повидимому, изменения $I_{\text{ср}}$ не описываются только лишь уравнением (7). Значение $w > 1.000$ указывает на несколько больше чем единица среднее число молекул воды,

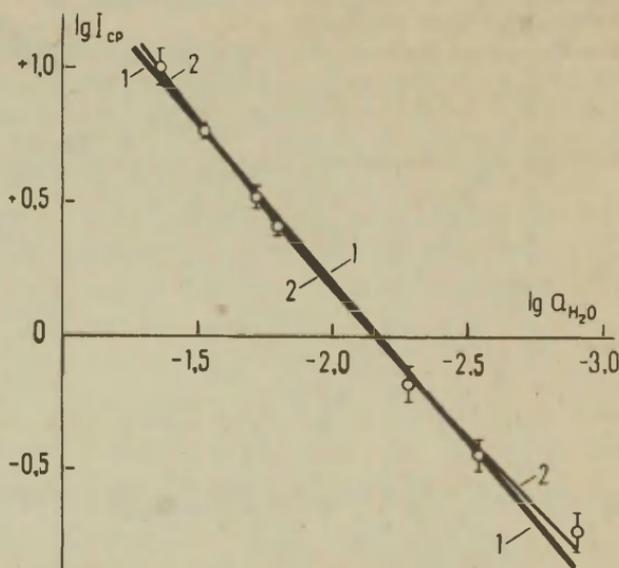
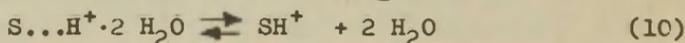
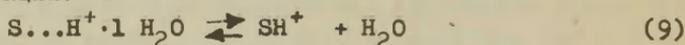


Рис. 7. Зависимость логарифма от индикаторного отношения (4)

$\lg I_{\text{ср}} \pm s \lg I_{\text{ср}}$ (см. табл. 2) ацетона от активности воды $2I$. 1 - в случае отщепления только лишь одной молекулы воды (7), т.е. прямая регрессии $\lg I_{\text{ср}} = w \lg a_{\text{H}_2\text{O}} - pK_{\text{h1}}$ где $w = 1.175 \pm 0.135$;

2 - в случае протекания параллельных реакций (9) и (10), т.е. кривая регрессии $\lg I_{\text{ср}} = \lg (126 a_{\text{H}_2\text{O}} + 2270 a_{\text{H}_2\text{O}}^2)$.

участвующих в реакции дегидратации (3). Поэтому разумно допустить, что изменения $I_{\text{ср}}$ обусловлены параллельным протеканием реакций:



Тогда

$$I = \frac{[S \dots H^+ \cdot 1H_2O] + [S \dots H^+ \cdot 2H_2O]}{[SH^+]} = K_{h1} \cdot a_{H_2O} + K_{h2} \cdot a_{H_2O}^2 \quad (11)$$

Методом наименьших квадратов получено (с учетом средних квадратических ошибок значений I_{cp}) $K_{h1} \pm s_{K_{h1}} = 126 \pm 10$ и $K_{h2} \pm s_{K_{h2}} = 2270 \pm 330$.

Значения I_{cp} , вычисленные по уравнению

$$I_{cp} = 126 a_{H_2O} + 2270 a_{H_2O}^2, \quad (12)$$

хорошо совпадают со соответствующими значениями I_{cp} , приведенными в табл. 2.

Л и т е р а т у р а

1. H.J. Campbell, J.T. Edward, Can. J. Chem., 38, 2109, (1960).
2. S. Nagakura, A. Minegishi, K. Stanfield, J. Am. Chem. Soc., 79, 1033, (1957).
3. C.F. Wells, Trans, Faraday Soc., 63, N° 529 147, (1967).
4. D. Халдна, X. Куура, Этот журнал, 3, № 2(8) 187, (1966).
5. D.Л. Халдна, P.K. Пюсс, Э. физ. химии 38, 2807, (1964).
6. D. Халдна, Л. Плом, А. Маароос, Ученые записки Тартуского государственного университета, Тарту, 127, 65, (1962).
7. D.Л. Халдна, X.Э. Лаанесте, Этот журнал, 3, № 1(7) 143, (1966).
8. X.И. Куура, M. Лаанмаа, Л.Э.И. Эррелине, Ю.Л. Халдна, Этот журнал, 4, № 1(II) 142, (1967).
9. W. Gordy, S. Stanford, J. Chem. Phys., 8, 175, (1940).
10. N.C. Deno, M.J. Wisotsky, J. Am. Chem. Soc., 85, 1735, (1963).
11. M.И. Винник, Успехи химии, 35, 1922, (1966).
12. B.A. Пальм, D.Л. Халдна, A.И. Тальвик, A.Э. Мей, Э. физ. химии, 36, 2499, (1962).

13. Д.Л. Халдна, Этот журнал, I, № I 184, (1964).
14. V.A. Palm, U.L. Haldna, A.J. Talvik, The Chemistry of Carbonyl Group. Ed. by S. Patai, J. Wiley (Interscience Publishers), London, N. Y., Sydney, 421, (1966).
15. Л.Э.И. Эррелине, Т.К. Родима, Д.Л. Халдна, Этот журнал, 5, № 2(20) 419. (1968).
16. М.Э.-Э. Тайме, Х.И. Куура, Д.Л. Халдна, В.А. Палым, Этот журнал, 4, № 4(I4) 912, (1967).
17. Дж. Робертс, М. Касерио, Основы органической химии, Изд. "Мир" I, 47, (1968).
18. Н.Н. Perkampus, Angew. Chemic 80, 613, (1968).
19. K. Jates, J.B. Stevens, A.R. Katritzky, Can. J. Chem., 42, 1957, (1964).
20. C.D. Johnson, A.R. Katritzky, Naeem Shakir, J. Chem. Soc., 1967 B, 1235.
21. W.F. Glauque, E.W. Hornung, J.E. Kunzler, T.H. Rubin, J. Am. Chem. Soc., 82, 62, (1960).

A Study of the Basicity of Acetone in
Aqueous Sulphuric Acid

E. Soonike, Ü. Haldna

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 19, 1969.

S u m m a r y

Ultraviolet absorption spectra of acetone in sulphuric acid - water mixtures have been measured in the interval of wavelengths 190 - 300 nm (see Figs. 1, 2, and 3). The ionization ratio $I(4)$ of acetone shows $d \log I / d H_0 = 0.72$ but correlates well by $I = 126 a_{H_2O} + 2270 a_{H_2O}^2$. This result is consistent with the interpretation of protonation of acetone according to Eqs. (2), (9), and (10).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том VI, вып. 4(22)

Декабрь 1969

Ответственный редактор В.А. Палы
Тартуский государственный университет
ЗССР, г. Тарту, Дзикооли, 18

Ротапульт ТГУ 1969 г. Сдано в печать 30/XII 1969 г.
Печ. листов 15,63 (условных 14,43). Учетн.-издат.
листов 11,03. Тираж 800 экз. Бумага 30x42. 1/4.
МВ 08065. Зак. # 1004.

Цена 1 руб.

цена I руб.