



**ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**TARTU STATE UNIVERSITY**

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**  
**ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**ORGANIC REACTIVITY**

**ТОМ X VOL.**

**ВЫП. 3 (37) ISSUE**

**Октябрь 1973 October**

**ТАРТУ ★ TARTU**

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Том I. Вып. 3(37)

Октябрь 1973

На русском и английском языках

Тартуский государственный университет

ЭССР, г. Тарту, ул. Пилсоми, 18

Ответственный редактор В.А. Пальм

---

Сдано в печать 31.I 1973 г. Бумага печатная № 2, 30x42, I/4.

Печ. листов 16,0 (условных 14,8). Учётн.-кладк. листов 11,7.

Тираж 800 экз.

МВ 09678. Зам. В I093

Ротапринт ТТУ. ЭССР, г. Тарту, ул. Пилсоми, 14

Цена I руб.

**ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**TARTU STATE UNIVERSITY**

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**  
**ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**ORGANIC REACTIVITY**

**ТОМ X VOL.**

**ВЫП. 3 (37) ISSUE**

**Октябрь 1973 October**

**ТАРТУ ★ TARTU**

Редакционная коллегия:

Ю. Халдна, В. Пальм (отв. редактор), А. Талвик.

От редакции

Просьба исправить опечатку допущенную авторами в статье (Erratum for) Е.Ю.Беляева и Л.И.Котляр, этот сборник, т.Х, № I(35) 269 (1973):

Стр. р.	Строка line	Напечатано printed	Должно быть change for
270	I9 сверху from beginning	...по атому кислорода	...по атому азота

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

У. Кирсо, Х. Уйбопуу, А. Туулметс, М. Губергриц, В. Лилле, Исследование кинетики инициированного окисления замещенных фенолов в водном растворе.....	625
А.Б.Декелбаум, Б.В. Пассет, Г.Ф. Федоров, Изучение взаимного влияния заместителей при гидролизе карбогидразонов.....	637
А.Г. Сидякин, О.М. Полумбрик, Г.Ф. Дворко, Кинетика и механизм окисления анилина и $\alpha$ -алкиланилинов солями трифенилвердазила.....	647
С.А. Петухов, Г.С. Посягин, А.Л. Фридман, Н.А. Колобов, Влияние строения ацильного остатка на изменение частот ЯКР $Cl^{35}$ в ряду хлорангидридов карбоновых кислот.....	657
А.П. Мельник, Б.В. Пассет, А.А. Аловяиников, Г.М. Гаевой, Калориметрическое изучение комплексов серного ангидрида.....	665
Р.В. Сендега, Н.Г. Горбатенко, Реакции неопределенных эфиров ароматических сульфокислот. ХУП. Сольволиз аллиловых эфиров замещенной бензолсульфокислоты в смесях метанол-вода.....	673
Р.В. Сендега, Н.Г. Горбатенко, Реакции неопределенных эфиров ароматических сульфокислот. ХУШ. Сольволиз замещенных аллилбензолсульфонатов в системе ацетон-вода.....	691
Н.Г. Горбатенко, Р.В. Сендега, Реакции неопределенных эфиров ароматических сульфокислот. ХІХ. Соотношение продуктов и механизм сольволиза замещенных аллилбензолсульфонатов в системе метанол-вода.....	707
Ю.Л. Халдна, Т.К. Родима, Исследование основности сложных эфиров. Ш. О роли ионов бисульфата	

- в равновесной протонизации сложных эфиров в системе вода-серная кислота..... 719
- В.О. П и х л, Т.К. Р о д и м а, И.А. К о п п е л ь, Д.Д. Х а л д и а, Зависимость частоты валентных колебаний карбонильной группы этилацетата от состава системы  $D_2O-D_2SO_4$ ..... 727
- О.Е. Т у р к е в и ч, Р.Г. М а к и т р а, Алкоголиз хлорангидридов  $\alpha$ -этиленовых кислот I. Взаимодействие  $\alpha$ -этиленовых хлорангидридов с аллиловым спиртом.. 737
- Б.А. П а с с е т, А.П. М е л ь н и к, Л.М. Е л а г и н, Г.М. Г а е в о й, Диектрометрическое изучение комплексов серного ангидрида..... 749
- Б.А. Т р о ф и м о в, И.И. Ш е р г и н а, Э.И. К о с и ц и н а, Е.П. В я л ь х, С.В. А м о с о в а, Н.К. Г у с а р о в а, М.Г. В о р о н к о в, О вкладах  $p-\pi$ - и  $\pi-\alpha$ -связывания в основность  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных сульфидов..... 766
- В.О. Р е й х с ф е л ь д, Г.Л. К о р и ч е в, Влияние заместителей в органосиланах на частоту колебания Si-H связи. Сообщение I. .... 769
- И.В. Ц е л и н с к и й, В.К. К р ы л о в, Анионы динитрометильных соединений. XXXV. Основность и нуклеофильность карбанионов  $\pi$ -замещенных  $\alpha, \alpha$ -динитроацетамидов. .... 777
- И.В. Ц е л и н с к и й, В.Н. Д р о н о в, О зависимости кислотности мононитроалканов от строения..... 797
- А.Г. Б а з а н о в, М.В. Ч и с т я к о в а, М.Ф. К о з л о в а, И.В. Ц е л и н с к и й, Б.В. Г и д а с п о в, Реакционная способность  $\alpha$ -галоиднитроалканов. III. Термодинамическая и кинетическая кислотность  $\alpha$ -галоиднитроэтанов..... 807
- А.Г. Б а з а н о в, И.В. Ц е л и н с к и й, Н.Б. Н и к о л ь с к а я, М.Ф. К о з л о в а, Б.В. Г и -

- д а с п о в, Реакционная способность  $\alpha$ -галогиднитро-  
алканов. IV. Термодинамическая и кинетическая кис-  
лотность I-хлор-I-нитроалканов.....817
- Р.А. Х е р б с т, А.А. А б д у в а х а б о в, А.А. А а -  
в и к с а а р, Взаимодействие фосфорорганических  
соединений с  $\alpha$ -химотрипсином. УШ. Влияние органи-  
ческих растворителей на скорость фосфорилирования  
активного центра тиофосфонатами с различной длиной  
алкоксильного радикала.....825
- П.Ф. С и к к, Я.П. П а р и с, А.А. А а в и к с а а р,  
Взаимодействие фосфорорганических соединений с  
 $\alpha$ -химотрипсином. IX. Влияние рН на скорость фос-  
форилирования активного центра..... 837
- В.Н. Ф е л о с е е в, А.А. А а в и к с а а р,  
А.А. А б д у в а х а б о в, Взаимодействие фосфор-  
органических соединений с трипсином. I. Антитрип-  
синовая активность тиоэфиров O-н-алкилметилфосфо-  
новых кислот..... 849
- В.М. Н у м м е р т (Маремяэ), М.К. У у д а м, Исследо-  
вание кинетики щелочного гидролиза замещенных фени-  
ловых эфиров п-толуолсульфоукислоты. УШ, Влияние кон-  
центрации электролита на скорость гидролиза п- и м-  
СОО<sup>-</sup>-фенилтозилатов при различных температурах в  
воде..... 863

# CONTENTS

pp.  
(Summaries)

O. Kirso, H. Uibopuu, A. Tuul- mets, M. Gubergrits, U. Lille, Kinetics of Initiated Oxidation of Substituted Phenols in Water .....	635
A. B. Deikelbaum, B. V. Passet, G. F. Fiodorov, Investigation of Inter- action of Substituents at Hydrolysis of Carbohydrazones .....	645
A. G. Sidyakin, O. M. Polumbrik, G. F. Dvorko, Kinetics and Mechanism for Oxidation of Aniline and N-Alkylanilines with Triphenylverdazyl Salts .....	655
S. A. Petukhov, G. S. Posyagin, A. L. Fridman, N. A. Kolobov, Influence of Structure of Acyl Group upon NQR Frequency Shifts of $Cl^{35}$ in Series of Carbo- xylic Acid Chlorides .....	664
A. P. Melnik, B. V. Passet, A. A. Alo- vainikov, G. M. Gayevoy, Calori- metric Investigation of Complexes of Sulphuric Anhydride .....	672
R. V. Sendega, N. G. Gorbatenko, Reactions of Unsaturated Esters of Aromatic Sulphonic Acids. XVII. Solvolysis of Allyl Esters of Substituted Benzene Sulphonic Acids in Methanol-Water Mixtures .....	689
R. V. Sendega, N. G. Gorbatenko, Reactions of Unsaturated Esters of Aromatic Sulphonic Acids. XVIII. Solvolysis of Substi- tuted Allyl Benzene Sulphonates in Aqueous Acetone.....	705

- N. G. G o r b a t e n k o, R. V. S e n d e g a,  
 Reactions of Unsaturated Esters of Aromatic  
 Sulphonic Acids. XIX. Composition of Reaction  
 Products and Solvolysis Mechanism for Substi-  
 tuted Allyl Benzene Sulphonates in Methanol-  
 -Water Mixture..... 717
- Ü. H a l d n a, T. R o d i m a, Basicity of Esters.  
 III. The Role of Bisulphate Ions at the Proto-  
 nation of Esters in Aqueous Sulphuric Acid..... 725
- V. P i h l, T. R o d i m a, I. K o p p e l,  
 Ü. H a l d n a, Infrared Spectroscopic Study  
 of Carbonyl Stretching Frequency Shift of  
 Ethyl Acetate in the System  $D_2O-D_2SO_4$ ..... 735
- O. E. T u r k e v i c h, R. G. M a k i t r a, Alco-  
 hols of  $\alpha$ - Ethylene Acid Chlorides. I. In-  
 teraction of  $\alpha$ -Ethylene Acid Chlorides with  
 Allyl Alcohol ..... 747
- B. V. P a s s e t, A. P. M e l n i k, L. M. Y e l a-  
 g i n, G. M. G a y e v o y, Dielectrometric In-  
 vestigation of Complexes of Sulphuric Anhydride.. 756
- B. A. T r o f i m o v, N. I. S h e r g i n a,  
 E. I. K o s i t s y n a, E. P. V y a l y k h,  
 S. V. A m o s s o v a, N. K. G u s a r o v a,  
 M. G. V o r o n k o v, On The  $p-\pi$  and  $\pi-d$   
 Bonding Contribution to the Basicity of  $\alpha, \beta$ -  
 Unsaturated Sulphides ..... 757
- V. O. R e i c h s f e l d, G. L. K o r i t c h e v,  
 Substituent Effect in Organosilanes on Frequen-  
 cies of Si-H Stretching Vibrations ..... 776
- I. V. T s e l i n s k y, V. K. K r y l o v, Anions  
 of Dinitromethyl Compounds. XXXV. Basicity and  
 Nucleophilicity of N-Substituted  $\alpha, \alpha$ -Dinitro-  
 acetamide Carbanions..... 795

- I. V. Tselinsky, V. N. Dronov, On the Dependence of Nitroalkane Acidity on the Structure.. 806
- A. G. Bazanov, M. V. Chistyakova, M. F. Kozlova, I. V. Tselinsky and B. V. Ghidasov,  $\alpha$ -Halonitroalkane Reactivity. III. Thermodynamic and Kinetic Acidity of  $\alpha$ -Halonitroethanes ..... 816
- A. G. Bazanov, I. V. Tselinsky, N. B. Nikolskaya, M. F. Kozlova, and B. V. Ghidasov,  $\alpha$ -Halonitroalkane Reactivity. IV. Thermodynamic and Kinetic Acidity of 1-Chloro-1-nitroalkanes ..... 824
- B. A. Herbst, A. A. Abdvakhabov, A. A. Aaviksaar, Interaction of Organophosphorus Compounds with  $\alpha$ -Chymotrypsin. VIII. The Effect of Organic Solvents on the Active Site Phosphorylation by Thiophosphonates with Various Length of the Alkoxy Chain in Their Phosphoryl Part ..... 835
- P. F. Sikk, J. P. Paris, A. A. Aaviksaar, Interaction of Organophosphorus Compounds with  $\alpha$ -Chymotrypsin. IX. The pH-Dependence of the Rate of the Active Site Phosphorylation ..... 848
- V. N. Fedoseyev, A. A. Aaviksaar, A. A. Abdvakhabov, Interaction of Organophosphorus Compounds with Trypsin. I. Antitrypsin Activity of O-Alkylmethylphosphonic Acid Thioesters ..... 862
- V. M. Nummert (Maremäe), M. K. Uudam, Investigation of the Kinetics of Alkaline Hydrolysis of Substituted Phenyl p-Toluene Sulfonates. VIII. Influence of Ionic Strength on Alkaline Hydrolysis Rates of p- and m-COO<sup>-</sup> - Phenyl p-Toluene Sulfonates in Water at Different Temperatures ..... 874

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ  
ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

У.Кирсо, Х.Уйбопуу, А.Туулметс, М.Губергриц, Ю.Лилле

Институт химии Академии наук Эст.ССР, г.Таллин, Эст. ССР

Поступило 3 апреля 1973 г.

Исследована кинетика фото- и радиационного окисления замещенных фенолов в водном растворе. Скорость фотоокисления количественно определяется химической структурой данного соединения и коррелируется с константами  $\sigma^\circ$  с единым значением константы чувствительности для орто-, мета-, и пара-заместителей, причем лимитирующей является электрофильная стадия суммарного процесса. В реакциях радиационного окисления корреляция структуры и реакционной способности фенолов оказывается возможной лишь при учете резонансного влияния заместителей, что указывает на различия в механизме обеих изученных окислительных реакций.

Вопрос о взаимосвязи реакционной способности и строения алкилзамещенных фенолов в процессе их окисления молекулярным кислородом в водно-щелочной среде освещен нами ранее, с применением корреляции по  $\sigma^\circ$ -шкале<sup>1,2</sup>. Установлена равноценная чувствительность  $\rho$  для орто-, мета- и пара-замещенных / в том числе и полизамещенных / производных на основе соблюдения принципа аддитивности полярных эффектов.

Целью настоящей работы является попытка количественной оценки взаимосвязи структуры и реакционной способности замещенных фенолов. Она основана на обработке результатов экспериментального изучения кинетики их окисления, инициированного УФ- или  $\gamma$ -излучением в водной среде. В доступной нам литературе отсутствуют сведения о кинетической

характеристике окислительного радиолитического фенолов; этот процесс исследован главным образом в практическом аспекте - как возможный метод обезвреживания фенольных стоков<sup>3-5</sup>. Кинетика и механизм элементарных реакций фотолитического фенолов изучены весьма подробно. Выявлено, что первичным актом фотолитического фенолов является выделение протона с образованием гидратированного электрона и феноксильного радикала, причем реакционная способность последнего зависит от характера заместителя в бензольном кольце. Константы скорости превращения этих первичных продуктов различаются даже на целые порядки величин<sup>6-10</sup>. Можно полагать, что дальнейшие параллельные и последовательные реакции активных элементарных частиц между собой ведут к образованию молекулярных продуктов окисления и по всей вероятности не лимитируют суммарную скорость окисления, которая должна определяться первичным актом-выделением протона. Результаты настоящего исследования призваны подтвердить это предположение.

#### Экспериментальная часть

Кинетика инициированного окисления 26 фенолов, марки "чда" и "ч", подвергнутых при необходимости дополнительной очистке, исследована для насыщенных с молекулярным кислородом водных растворов с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Перечень фенолов дан в табл. I, причем 2-алкилрезорцины синтезированы нами по методике<sup>11</sup>.

В первом цикле работы для инициирования процесса окисления использовано УФ-излучение ртутной лампы СВД-120 А, для которого характерен широкий волновой диапазон, начиная с 210 нм и выше, при максимуме испускания в области 365 нм. Интенсивность облучения контролировалась актинометрически<sup>12</sup> и дозиметрически<sup>13</sup> и составила для двух параллельно использованных излучателей  $1,0$  и  $1,5 \cdot 10^{16}$  квант/мл·сек /  $1,0$  и  $1,5 \cdot 10^{14}$  эв/мл·сек/. Опыты проведены при температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Методика исследования более подробно описана в предыдущем нашем сообщении<sup>14</sup>.

Во втором цикле экспериментов в качестве инициатора

процесса окисления использовано  $\gamma$ -излучение  $\text{Co}^{60}$  из типовой установки "Луч-1" при средней мощности дозы  $2,5 \cdot 10^{14}$  эв/мл сек, величина которой установлена также с помощью химической дозиметрии<sup>13</sup>. Температура среды в этом эксперименте поддерживалась на уровне  $18 \pm 1^\circ\text{C}$ .

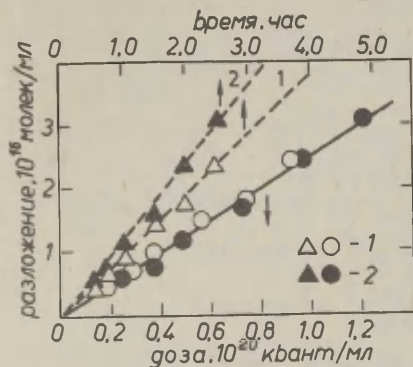


Рис. 1. Кинетика фотоокисления *o*-пропилфенола /  $1 \cdot 10^{-4}$  М / как функция времени и дозы энергии. Интенсивность облучения /1/ - 1, 1 и /2/ -  $1,4 \cdot 10^{16}$  квант/мл·сек.

Определенную методическую трудность составило, при обработке результатов первого цикла, приведение в сопоставимый вид кинетических показателей, полученных при использовании двух неравноценных по интенсивности излучателей. С этой целью при вычислении констант скорости окисления в качестве аргумента используется не время, но величина дозы подведенной к системе энергии /см. рис. 1/. Значения модифицированных констант скорости определены, таким образом, по данным для изменения концентрации фенола как функции величины дозы, которые не зависят от интенсивности облучения образца. Этот прием, который судя по литературе, ранее не был использован в химии высоких энергий, позволяет также сопоставить между собой кинетические показатели для процессов окисления, в которых для иницирования используются излучения с существенно различным уровнем энергии частиц /УФ и  $\gamma$ - $\text{Co}^{60}$ /.

Экспериментальные результаты представлены в табл. I.

## Обсуждение результатов

С целью выяснения количественной взаимосвязи структуры фенолов и их реакционной способности в изученных нами реакциях, а также для получения предварительных данных о механизмах этих реакций, нами применен метод корреляционного анализа. Экспериментальные данные /Табл. I/ были обработаны в соответствии с уравнением Гаммета-Тафта

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^\circ \sum \sigma^\circ, \quad (1)$$

и уравнением Юкава-Цуно<sup>I5</sup> в форме, предложенной Пальмом<sup>I6</sup>,

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^\circ \sum \sigma^\circ + \rho_R \sum \sigma_R^+, \quad (2)$$

где  $\sum \sigma^\circ = \sum \sigma_m^\circ + \sum \sigma_o^\circ + \sigma_p^\circ$ ,  $\sigma_R^+ = \sigma^+ - \sigma^\circ$ .

Обработка данных проведена методом наименьших квадратов при помощи ЭВМ "Наири-2". Константы заместителей  $\sigma^+$  и  $\sigma^\circ$  взяты из таблиц в<sup>I7</sup> и из работы<sup>I8</sup>. При вычислении  $\sigma_R^+$  для орто-метильной группы применено значение  $\sigma_p^+$  ввиду отсутствия соответствующей константы для орто-заместителя.

Результаты корреляционного анализа данных представлены в табл.2. Кинетические данные для реакции фотоокисления удовлетворительно коррелируются по уравнению (I) /см. строки I-4 в табл.2/, что указывает на передачу влияния заместителей в этой реакции только по индукционному механизму. Отрицательный знак параметра чувствительности  $\rho^\circ$  свидетельствует об электрофильном характере реакции в лимитирующей скорости стадии. Применение уравнения (2) не улучшает корреляцию. Из результатов в табл.2, вытекает также предположение об отсутствии специальных орто-эффектов в реакции, поскольку введение орто-заместителей в корреляцию в принципе не изменяет ни значения  $\rho^\circ$ , ни характеристик корреляции /ср. строки I и 2, 3 и 4/. В то же время наблюдается некоторые различия в значениях  $\rho^\circ$  для реакции фотоиницированного окисления при разных кон-

Таблица I.

Реакционная способность замещенных фенолов в водном растворе при фотоокислении, концентрация  $10^{-3}$  М / $k_1$ / и  $10^{-4}$  М / $k_2$ / и радиационном окислении-  $k^*$  /  $10^{-4}$  М /

№ пп.	Заместитель /-ли/ в бензольном кольце	Константы скоростей			Константы заместителей	
		$\lg k_1 + 4$ молек квант	$\lg k_2 + 5$ молек квант	$\lg k^{*+3}$ молек эВ	$\Sigma \sigma^o$	$\Sigma \sigma_R^+$
I	H	1,16	1,58	1,18	0	
2	3-CH <sub>3</sub>	1,31	1,60	1,08	-0,07	
3	4-NO <sub>2</sub>	0,48	1,04	1,11	0,82	
4	4-CH <sub>3</sub>	1,00	1,54	1,23	-0,15	-0,17
5	4-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,40	1,67	1,18	-0,13	
6	4-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	1,33	1,73	1,15	-0,15	
7	2-CH <sub>3</sub>	1,50	1,60	1,20	-0,19	-0,13
8	2-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,29	1,44	1,04	-0,13	
9	2-CHCH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	1,38	1,65	1,15	-0,16	
10	2-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,30	1,64	1,08	-0,12	
II	2,5-/CH <sub>3</sub> / <sub>2</sub>	1,32	1,71	1,00	-0,26	-0,13
12	2,3-/CH <sub>3</sub> / <sub>2</sub>	1,59	1,62	1,23	-0,26	-0,13
13	2,6-/CH <sub>3</sub> / <sub>2</sub>	1,57	1,75	1,04	-0,38	-0,26
14	3,5-/CH <sub>3</sub> / <sub>2</sub>	1,23	1,61	1,04	-0,14	
15	2,3,5-/CH <sub>3</sub> / <sub>3</sub>	2,11	2,32	1,11	-0,33	-0,13
16	2,4,6-/CH <sub>3</sub> / <sub>3</sub>	1,53	1,72	1,04	-0,53	-0,43
17	3,4,5-/CH <sub>3</sub> / <sub>3</sub>	1,42	1,65	1,38	-0,29	-0,17
18	2-OH	1,10	1,43	1,20	0,29	
19	3-OH	1,24	1,71	1,28	0,13	
20	3-OH, 5-CH <sub>3</sub>	1,18	1,49	1,20	0,06	
21	3-OH, 2-CH <sub>3</sub>	1,02	1,45	1,15	-0,06	-0,13
22	3-OH, 2-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0,98	1,62	0,90	-0,01	
23	3-OH, 2-/CH <sub>2</sub> / <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1,02	1,58	0,84	-0,04	
24	3-OH, 2-/CH <sub>2</sub> / <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	1,00	1,69	1,15	-0,01	
25	3-OH, 5-OH	1,54	1,70	1,34	0,26	
26	2-OH, 6-OH	1,33	1,94	1,56	0,58	

Таблица 2.

Результаты обработки констант скоростей инициированного окисления замещенных фенолов  
методом корреляционных уравнений

№	№ заместителей из табл. I	Число экспер. точек	положение	Корреляционное уравнение	r	s
1.	I, 2, 5, 6, I4, I7, I9, 20	8	мета, пара	$\lg k_1 = -I,35 \pm 0,28 / \Sigma \sigma^{\circ} + I,II \pm 0,04 /$	0,889	0,101
2.	I, 2, 5-I4, I7-20	16	орто, мета, пара	$\lg k_1 = -I,27 \pm 0,14 / \Sigma \sigma^{\circ} + I,13 \pm 0,03 /$	0,921	0,093
3.	I, 2, 4, 5, 6, I4, I7, I9, 25	9	мета, пара	$\lg k_2 = -0,82 \pm 0,16 / \Sigma \sigma^{\circ} + I,5I \pm 0,02 /$	0,882	0,080
4.	I, 2, 5-I4, I7-I9, 22-25	20	орто, мета, пара	$\lg k_2 = -0,90 \pm 0,13 / \Sigma \sigma^{\circ} + I,44 \pm 0,02 /$	0,849	0,098
5.	I, 2, I4, I9, 20, 25	6	мета	$\lg k'' = 0,78 \pm 0,07 / \Sigma \sigma^{\circ} + I,15 \pm 0,01 /$	0,985	0,022
6.	I, 2, 4-I6, I8-2I, 24-26	22	орто, мета, пара	$\lg k'' = 0,41 \pm 0,07 / \Sigma \sigma^{\circ} + I,20 \pm 0,02 /$	0,794	0,077
7.	I, 2, 4, 7, II-I5, I9-2I, 25	14	орто, мета, пара	$\lg k'' = I,17 \pm 0,02 / + 0,61 \pm 0,17 / \Sigma \sigma^{\circ} -$ $- 0,64 \pm 0,37 / \Sigma \sigma_R^+$	0,998	0,070

центрациях фенолов /ср. строки 1 и 3, 2 и 4/. Следует, однако, иметь в виду, что при более низких концентрациях фенола /  $10^{-4}$  М; константа  $k_2$ / точность эксперимента существенно ниже, что, видимо, находит отражение и в худшей корреляции данных / строки 3,4 /. Поэтому навряд ли имеются основания для далекоидущих выводов относительно влияния концентрации фенола на параметры в корреляционном уравнении.

От прямой зависимости между логарифмами констант скоростей и суммарных констант  $\sigma^\circ$  отклоняются точки для 2,3,5-триметил-/15/ и 2,4,6-триметилфенола /16/ и пирогаллола /26/, а также для 2-алкилрезорцинов /21/-/24/.

В случае диортозамещенных фенолов /16/ и /26/, последнее может быть вызвано нарушением копланарности между  $\pi$ -электронными системами реакционного центра и бензольного кольца вследствие стерического влияния орто-заместителей. Предположительно это возможно лишь для весьма объемистого реакционного центра в переходном состоянии, поскольку даже две трет-бутильные группы в орто-положении не нарушают копланарности ОН-группы с бензольным кольцом /ср. напр. 1,2,18/. Что же касается высокой реакционной способности 2,3,5-триметилфенола /15/, то этот факт пока не поддается объяснению.

Данные для реакции инициированного радиолитом окисления фенолов обнаруживают хорошую корреляцию по ур. (1) только в случае мета-заместителей /строка 5 в табл.2/. Введение орто- и пара-заместителей значительно ухудшает корреляцию /строка 6/, что явно свидетельствует о наличии резонансного влияния заместителей. Последнее подтверждается хорошей корреляцией по уравнению (2) /см. строка 7/, а также совпадением значений  $\rho^\circ$  из корреляций 5 и 7 /табл.2/. Из корреляции выпадают точки для 3,4,5-триметилфенола /17/ и двух алкилрезорцинов, /22/ и /23/.

Следует подчеркнуть, что данные для многоатомных фенолов введены в корреляцию без статистической коррекции. Оказывается, что введение статистического фактора, учитываю-

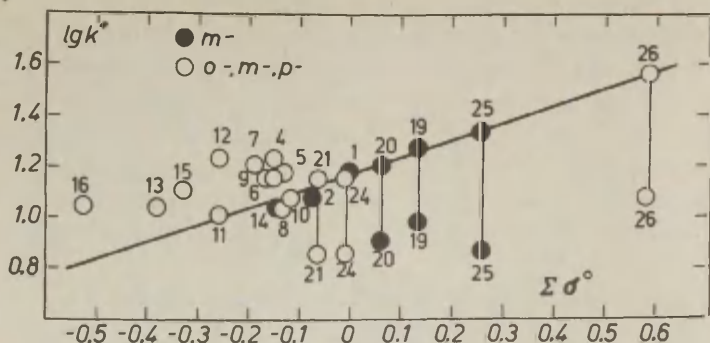
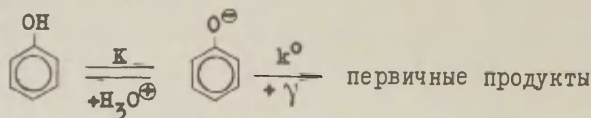


Рис.2. Корреляция кинетических данных для радиолитического распада фенолов с  $\Sigma\sigma^\circ$  для мета-заместителей /ур.1/, номера точек по табл.1. Стрелками указаны отклонения точек для многоатомных фенолов при введении статистического фактора.

Наличие двух реакционных центров, вызывает выпадение соответствующих экспериментальных точек из общей корреляции /ср. рис.2/. Этот факт является, на наш взгляд, весьма существенным с точки зрения выявления механизма реакции. Имея ввиду также знаки параметров в корреляционном уравнении /см. строка 7 в табл.2/, остается лишь полагать, что активной частицей в стадии лимитирующей скорости суммарной реакции, является фенолят-ион:



Поскольку концентрация диссоциированной формы фенола в нейтральной среде очень мала, наблюдаемая константа скорости в простейшем случае выражается как

$$k_{\text{набл}} = Kk^\circ$$

В этом случае понятен найденный положительный знак параметра  $Q^{\circ}$ <sup>\*)</sup>. Поскольку константы диссоциации фенолов значительно сильнее зависят от индукционного влияния заместителей /ср. напр.<sup>18/</sup>, по сравнению с охарактеризованным в изучаемой реакции, следует предполагать, что наблюдаемое значение  $Q^{\circ}$  является алгебраической суммой чувствительностей  $K$  и  $k^0$ , а  $Q^{\circ}$  для дальнейшего превращения фенолят-иона имеет отрицательное значение /порядка -1,0/. Последнее обстоятельство, совместно с учетом отрицательного знака параметра  $Q_R$  указывает на появление у реакционного центра в ходе активации / в стадии превращения фенолят-иона / положительного заряда с одновременным образованием резонансного центра электроноакцепторного характера. Этот вывод, а также относительно небольшое абсолютное значение параметра  $Q_R$  говорят в пользу свободно-радикального характера рассматриваемой стадии.

Дальнейшие выводы о тонкостях механизма реакции, ввиду отсутствия более широкого и детального экспериментального материала, являются, на наш взгляд, преждевременными. Следует, только подчеркнуть, что, несмотря на отсутствие соответствующего экспериментального доказательства, некоторыми авторами<sup>13, 19</sup> развито представление о значительном сходстве природы и механизмов реакций фотоокисления и окислительного радиоллиза.

Полученные нами данные, в частности, результаты корреляционного анализа, заставляют нас, хотя бы в некоторых аспектах, пересмотреть эти взгляды.

---

\*) В действительности для диссоциации фенолов  $Q^{\circ}$  несколько отличается от  $Q^{\circ}$  для мета- и пара-замещенных дериватов<sup>18</sup>. Наш набор экспериментальных данных не позволяет описать влияние орто-заместителей при помощи отдельного члена в корреляционном уравнении, что, вероятно, повысило бы эффективность корреляции.

## Л и т е р а т у р а

1. У.Кирсо, М.Губергриц, К.Куйв, этот журнал, 3, 33 /1966/.
2. У.Э.Кирсо, М.Я.Губергриц, И.Прикл.Хим., 45, 835 /1972/.
3. С.А.Брусенцева, Л.И.Долин, В.Н.Шубин, А.Г.Прибуш, Хим. высок. энергий, 4, 88 /1970/.
4. С.А.Брусенцева, А.Г.Прибуш, В.Н.Шубин, Л.И.Долин, Хим.высок.энергий, 5, 83 /1971/.
5. A.J.Condren, Diss.Abstr.,Int. В,30, 4176 (1970).
6. H.I.Joeshek, S.T.Miller, J.Am.Chem.Soc.,88, 3289 (1966).
7. H.I.Joeshek, L.I.Grossweiner, J.Am.Chem.Soc.,88, 3261(1966).
8. E.J.Land, G.Porter, Trans. Faraday Soc.,59, 2016 (1963).
9. В.Д.Походенко, В.А.Хижный, В.А.Бидзиля, Усп.хим., 37, 969 /1968/.
10. Л.М.Стригун, Л.С.Вартанян, Н.М.Эмануэль, Усп.хим., 37, 969 /1968/.
11. Д.Лилле, Л.А.Биттер, Авт.свид.СССР, № 292944. Открытия, изобрет. пром.образцы, товарн.знаки 48, 93 /1971/.
12. J.N.Waxendale, M.K.Bridge, J.Phys.Chem.Soc.,59, 783(1955).
13. А.Сваллоу, Радиационная химия орг.соед., ИЛ. М., 1973, стр.77.
14. Т.Кару, У.Кирсо, М.Губергриц, Изв.АН ЭССР. Химия. Геология, 22, № 3, 1973, в печати.
15. Y.Yukawa, Y.Tsuno, Bull.Chem.Soc. Japan,32, 971 (1959).
16. В.А.Пашы. В сб. Корреляционные уравнения в органической химии, т.2, Тарту, 1963, стр.136.
17. Справочник химика, "Химия", М.-Л. 1965, т.3, стр.959
18. И.Коппель, В.Маремяз, А.Туулметс, этот журнал, 2, 39/1965/
19. М.Ф.Романцев, В.А.Ларин. Радиационное окисление органических веществ. Атомиздат, М. 1972, стр. 22.

Kinetics of Initiated Oxidation of  
Substituted Phenols in Water

O. Kirso, H. Uibopuu, A. Tuulmets, M. Gubergrits  
U. Lille

Institut of Chemistry, Academy of Sciences of  
the Estonian S.S.R., Tallinn, U.S.S.R.

Received April 3, 1973

S u m m a r y

The kinetics of the photo- and radiation-induced oxidation of substituted phenols in water solution saturated with oxygen has been investigated.

In the first part of the work two Hg-lamps (1,0 and  $1.5 \cdot 10^{16}$  quantum/ml.sec respectively) and in the second - a  $\gamma$ -cell of  $\text{Co}^{60}$  ( $2.5 \cdot 10^{14}$  eV/ml.sec) were used.

The list of phenols used and experimental oxidation rate constants are presented in Table 1 ( $k_1$  and  $k_2$  are the rate constants for photooxidation correspondingly in  $10^{-3}\text{M}$  and  $10^{-4}\text{M}$  solutions;  $k''$  is the rate constant for radiolytic oxidation in  $10^{-4}\text{M}$  solutions).

The modified constants of oxidation rate were calculated from the decrease in the phenol concentration as a function of radiation dose (Fig.1). The way of calculations permit us to avoid the influence of the differences in the radiation intensity and radiations of different energy levels.

For the correlation analysis of the data Eqs.(1) and (2), and an automatic least square correlation programme for an electronic digital computer (EDC) were used. The published values<sup>17,18</sup> of  $\rho^+$  and  $\rho^0$  constants were made use of. The results of correlation analysis are given in Table 2. A satisfactory fit of Eq.(1) (the lines 1-4) to the experimental data in the case of photooxidation indicates the transfer of the substituent-influence only by the inductivity. The negative values of  $\rho^0$  show the electrophilic

character of the limiting step of the total reaction. The special ortho-effects seem to play no role in the case of photooxidation (the  $\rho^0$  values and other correlation characteristics do not change when the data for the ortho-substituted phenols are involved: cf. the lines 1 and 2; 3 and 4).

The deviation from the linear relationship between the  $\lg k$  and  $\sum \rho^0$  values in the case of di-ortho-substituted derivatives can probably be explained by the brake of coplanarity between the  $\pi$ -electron-systems of the reaction center and benzene ring, caused by the steric hindrance of ortho-substituents.

The correlation of experimental data obtained for the radiation-induced oxidation seems to be satisfactory within the range of Eq.(1) only in the case of meta-substituted phenols (the line 5). The fit of experimental data for ortho-, meta- and para-substituted derivatives is not good enough (the line 6), that indicates the appearance of the resonance influence of the substituents. A good correlation of data according Eq.(2) (the line 7) proves this supposition.

The data obtained for the polyphenols can be correlated well only without taking into account the statistic factor (Fig.2).

This fact and the signs of parameters in the correlation equation (see line 7 in Table 2) lead to a conclusion that the limiting step of the reaction involves the phenolate ion and the formal  $\rho^0$  value is in fact the algebraic sum of  $\rho^0$  parameters for phenol ion reaction and the dissociation of phenol. Thus, the  $\rho^0$  value for the reaction of the phenolate ion is negative and, consequently, during the activation a positive charge develops at the reaction center with simultaneous formation of a relatively weak resonance center of electron acceptor character (cf.  $\rho_R$  value). It follows that radiation-induced oxidation may have a free-radical character.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ  
КАРБОГИДРАЗОНОВА.Б.Декельбаум, Б.В.Пассет  
Г.Ф.ФедоровЛенинградский химико-фармацевтический институт  
Ленинград П-22, ул. проф. Попова, д.14

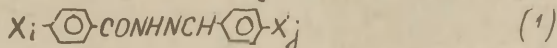
Поступило 3 апреля 1973 г.

Исследована кинетика гидролиза гидразонов  
общей формулы  $X_i \text{---} \langle \text{O} \rangle \text{---} \text{CONHNCH} \langle \text{O} \rangle \text{---} X_j$ , где $X_i$ : OH, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, Cl, NO<sub>2</sub> $X_j$ : OH, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, Cl, Br, NO<sub>2</sub>в 25% спиртово-водном буферном растворе при  
рН=1.15, постоянной ионной силе 0.5 и температуре  
25°. Сделана попытка количественно оценить урав-  
нением перекрестной корреляции взаимное влияние  
заместителей.

Карбогидразоны используются в качестве антиоксидантов [1]  
пластификаторов и стабилизаторов полимеров [2], для получе-  
ния синтетических волокон, пленок, покрытий [3, 4], полимеров  
[5, 6], для анализа органических и неорганических соединений  
[2, 7-9]. Ценным свойством этого класса соединений являет-  
ся их высокая физиологическая активность [2, 10-15].

Высказывались предположения о том, что активность карбо-  
гидразонов обусловлена их гидролизом в организме по свя-  
зи  $C=N$  с высвобождением гидразидов [16, 17]. Однако  
работ по изучению механизма и кинетики гидролиза карбогид-  
разонов очень мало [18, 19].

В связи с этим нами была изучена зависимость скоро-  
сти гидролиза карбогидразонов в кислой среде в от наличия  
тех или иных заместителей как в гидразидной ( $X_i$ ), так и  
в альдегидной части молекулы ( $X_j$ )



С этой целью было синтезировано 27 гидразонов, где в качестве заместителей  $X_i$  брались -OH, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, Cl, NO<sub>2</sub>, а  $X_j$  - OH, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, Cl, Br, NO<sub>2</sub>

Карбогидразоны были получены взаимодействием гидразидов с альдегидами [20] и очищены многократной перекристаллизацией. Точки плавления очищенных продуктов соответствовали литературным. Кинетические измерения проводились на спектрофотометре "Спектротом-20" по уменьшению оптической плотности при соответствующей длине волны. Температуру 25° в кювете поддерживали постоянной с точностью 0,2°. Буферный раствор с pH=1.15 и постоянной ионной силой 0,5 готовился из HCl и KCl. pH раствора определяли на pH-метре марки "ЛПМ-60М".

Кислотный гидролиз карбогидразонов описывается кинетическим уравнением для обратимых реакций псевдопервого порядка (см. рис. 1)

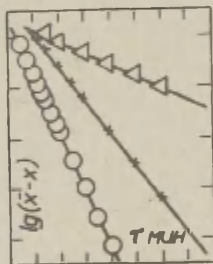


Рис.1. Зависимость между  $\lg(\bar{x} - x)$  и временем гидролиза карбогидразонов в 0,1N HCl.

Константы скорости гидролиза были рассчитаны по известным формулам [21].

Максимальное расхождение значений констант, рассчитанных по результатам параллельных опытов составляет 5%. Оценку точности полученных величин производили с помощью метода математической статистики (0,95).

Расчет экспериментальных данных проводили по методу наименьших квадратов [22].

Полученные значения констант скорости гидролиза псевдопервого порядка даны в таблице I. Из нее видно, что чувствительность исследуемой реакции к структурным изменениям в гидразидной и альдегидной частях молекулы не одинакова. Введение электронодонорных заместителей в альдегидную часть молекулы приводит к существенному увеличению скорости гидролиза. Наличие же таких заместителей в гидразидной части молекулы на величине константы гидролиза практически не сказывается.

Полученные результаты были обработаны в соответствии с корреляционными уравнениями на ЭЦВМ- "ОДРА-1204"

$$\lg k_{ij} = \lg k_{oj} + \rho_j \sigma_i \quad (2)$$

$$\lg k_{ij} = \lg k_{io} + \rho_i \sigma_j \quad (3)$$

Уравнение (2) описывает влияние заместителей в гидразидной части молекулы, а уравнение (3) в альдегидной части на скорость гидролиза.

В (2) корреляция осуществляется с помощью  $\sigma$  констант. Это подтверждает мнение А.П. Грекова и других авторов о барьерной роли  $-\text{CONH}-$  группы [23, 24].

В (3) - левая ветвь корреляции  $\lg k_{ij}/k_o$  -  $\sigma$  оказывается прямой только в том случае, когда для электронодонорных заместителей используются электрофильные константы заместителей, что, вероятно, свидетельствует об изменении лимитирующей стадии гидролиза карбогидразонов при переходе от донорных заместителей к акцепторным.

Между  $\rho_i$  и  $\rho_j$  и соответствующими значениями  $\lg k_{io}$  и  $\lg k_{oj}$  наблюдаются удовлетворительные линейные зависимости (коэффициенты корреляции 0.990 и 0.995 соответственно).

Таблица I

Значения констант скорости гидролиза карбогидразонов  $t=25^{\circ}$ ,  $pH=1.15$ ,  $\mu=0.5$

 $k \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ 


$X_i \backslash X_j$	OH	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	Br	NO <sub>2</sub>
OH	-	588.8 <sub>-1</sub>	-	164.8 <sub>-2</sub>	110.9 <sub>-2</sub>	-	35.48 <sub>-1.0</sub>
OCH <sub>3</sub>	-	595.7 <sub>-2</sub>	-	172.2 <sub>-3</sub>	117.5 <sub>-2</sub>	-	35.89 <sub>-0.9</sub>
CH <sub>3</sub>	-	609.5 <sub>-3</sub>	-	172.8 <sub>-4</sub>	118.9 <sub>-3</sub>	-	39.26 <sub>-0.9</sub>
H	901.6 <sub>-4</sub>	638.3 <sub>-3</sub>	389.0 <sub>-3</sub>	186.2 <sub>-2</sub>	123.0 <sub>-0.8</sub>	118.9 <sub>-3</sub>	42.17 <sub>-0.8</sub>
Cl	-	683.9 <sub>-2</sub>	-	201.8 <sub>-3</sub>	134.9 <sub>-1</sub>	-	45.92 <sub>-1</sub>
NO <sub>2</sub>	-	778.0 <sub>-4</sub>	-	241.0 <sub>-4</sub>	167.9 <sub>-0.5</sub>	-	59.02 <sub>-0.9</sub>

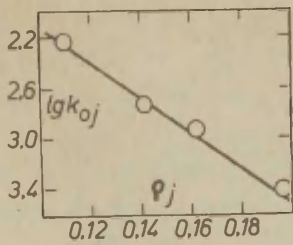


Рис. 2. Зависимость между  $lgK_{oj}$  и  $\rho_j$  от заместителя в альдегидной части молекулы (по данным таблицы II)

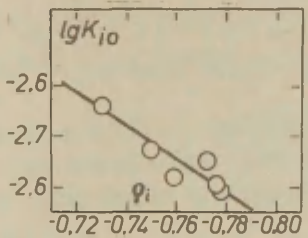


Рис. 3. Зависимость между  $lgK_{io}$  и  $\rho_i$  от заместителя в гидразидной части молекулы (по данным таблицы III)

Таблица II

Параметры уравнения (2)

Замест. $X_j$	$lg K_{oj}$	$\rho_j$	$r$	$n$
$OCH_3$	$-2.194 \pm 0.003$	$0.1100 \pm 0.003$	0.998	6
H	$-2.729 \pm 0.005$	$0.1438 \pm 0.02$	0.998	6
Cl	$-2.899 \pm 0.004$	$0.1628 \pm 0.01$	0.996	6
$NO_2$	$-3.381 \pm 0.008$	$0.1966 \pm 0.02$	0.996	6

Таблица III

Параметры уравнения (3)

$X_i$	$\lg K_{i0}$	$\rho_i$	$r$	$n$
ОН	$-2.810 \pm 0.04$	$-0.7781 \pm 0.04$	0.996	4
ОСН <sub>3</sub>	$-2.797 \pm 0.008$	$-0.7759 \pm 0.03$	0.997	4
СН <sub>3</sub>	$-2.782 \pm 0.002$	$-0.7599 \pm 0.05$	0.990	4
Н	$-2.742 \pm 0.03$	$-0.7717 \pm 0.08$	0.995	4
Сℓ	$-2.724 \pm 0.07$	$-0.7492 \pm 0.05$	0.990	4
NO <sub>2</sub>	$-2.641 \pm 0.03$	$-0.7307 \pm 0.07$	0.992	4

Наличие подобных зависимостей не случайно, а вытекает из принципа полилинейности (ППЛ). Исходя из ППЛ, уравнения (2) и (3) можно объединить в уравнение перекрестной корреляции [25, 26, 27].

$$\lg K_{ij} = \lg K_{00} + \rho_1 \sigma_i + \rho_2 \sigma_j + \rho_{12} \sigma_i \sigma_j \quad (4)$$

Обработка экспериментальных данных на ЭВМ "Промінь-2" дала следующие результаты:

$$\lg K_{ij} = (-2.752 \pm 0.03) + (0.1466 \pm 0.03) \sigma_i + (-0.7631 \pm 0.07) \sigma_j + (0.0585 \pm 0.004) \sigma_i \sigma_j \quad (4a)$$

$$r = 0.992 \quad n = 27 \\ S = 0.11$$

Приведенное в уравнении (4a) расчетное значение  $\lg K_{00}$  согласуется с экспериментально найденной величиной константы скорости гидролиза бензгидразона-бензгидразида (см. таблицу I)

Из перекрестного члена  $\rho_{12} \sigma_i \sigma_j$  уравнения (4a) (величина коэффициента равна +0.0585) можно рассчитать [26] значения изопараметрических точек по константам заместителей  $\sigma_i$  и  $\sigma_j$

$$\sigma_i = \frac{\rho_2}{\rho_{12}} = \frac{+0.7631}{+0.0585} = +13.04$$

$$\hat{\sigma}_j = \frac{p_1}{p_{1,2}} = \frac{+0.1466}{+0.0585} = -2.50$$

Как видно из значения  $\hat{\sigma}_i$  экспериментальное достижение этой точки выходит за границы возможного. Изопараметрическая же точка по константе заместителя в альдегидной части может быть достигнута введением в альдегидную часть молекулы нескольких электронодонорных заместителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

- I.
1. Фр. пат. № I603833 РИХ 7С563П 1972
2. А.П. Греков Органическая химия гидразина "Техника", Киев, 1966
3. Яп. Пат. №41035 РИХ 1972 I5C458П
4. Пат. США № 3642706 РИХ 1972 21С882П
5. Пат. США № 3198767 РИХ 1966 23С342П
6. Пат. США № 3182039
7. Пат. США № 2371133 С.А. 39:Р3455 1945
8. M.G.Boulton, A.S.Jones, R.T.Walker  
*Biochem et biophys acta* 1971, 24, №2, 197
9. C.N.Haksar, R.D.Wankhade  
*Labdev J.Sci and Technol.* 1965, 3, №4, 267
10. Яп. пат. № 43116 РИХ 1972 I7C502П
11. Фр. пат. № 6216M РИХ 1970 I8H145П
12. Яп. пат. № 988I С.А. 62:PI0385
13. H.Zimmer *J.Org.Chem* 1959, 24, II40
14. R.Cavier, R.Rips *Therapie* 22 (3), 743
15. D.Nardi *J.Med.Chemie* 1971, №7, 635
16. H.H.Fox, J.T.Gibas *J.Org.Chem* 1963, 18, 994
17. Э. Альберт Избирательная токсичность И., "Мир", 1971
18. K.Kakemi, H.Sezaki, K.Jwamoto, H.Kobayashi  
*Chem.Pharm.Bull. (Tokyo)* 1968, 16, №6, I48I
19. K.Kakemi, H.Sezaki, N.Takasugi, K.Jwamoto  
*Chem.Pharm.Bull. (Tokyo)* 1970, 18, №4, 834

20. *P. Crammaticacis*

*Bull. Soc. chim. Fr.* 1955, № 1-3, 659

21. И.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики "Высшая школа", М., 1969.

22. А.Н. Зайдель. Элементарные оценки ошибки измерений. "Наука", Л., 1968

23. А.П. Греков, В.Я. Веселов. ЖОрХ 1971, №2, т.7, 323

24. Е.В. Титов, Л.М. Капкан, В.И. Рыбаченко, Н.Г. Корженевская Реакц. спос. орг. соед. 1968, т.У, вып.3(17), 673

25. В.А. Палы "Основы количественной теории органических реакций" Изд-во "Химия", Л., 1967

26. В.А. Палы, Б.И. Истомина. Реакц. спос. орг. соед. 1969, т.6, №2(20), 427

27. Х.Р. Тимотхеус, А.И. Тальвик. Реакц. спос. орган. соед. 1966, т.3, №1(7), 174

Investigation of Interaction of Substituents  
at Hydrolysis of Carbohydrazones

A.B. Dekelbaum, B.V. Passet, G.F. Fiodorov  
Leningrad Chemico-Pharmaceutical Institute,  
Leningrad

Received April 3, 1973

S u m m a r y

Kinetics of hydrolysis of hydrazones,  $\text{Xi}-\text{CONHNCH}-\text{X}_j$ , over a wide range of the variations of their substituents in the hydrazone part and also in the aldehyde part of the molecule in 25% alcohol-water buffer solution at  $\text{pH}=1.15$ ,  $\mu=0.5$ ,  $t=25^\circ\text{C}$ , were investigated spectrophotometrically.

The pseudo-first-order rate constants (see Table 1 in the Russian text) were treated according to Eqs.(2) and (3). The values for  $\text{lg}k_{0j}$ ,  $\text{lg}k_{10}$ ,  $\rho_j$ , and  $\rho_1$  are listed in Tables 2 and 3. A satisfactory linear correlation between the  $\text{lg}k_{0j}$  and the  $\rho_j$  values, as well as between the  $\text{lg}k_{10}$  and the  $\rho_1$  values can be observed (see Figs. 2 and 3).

A quantitative estimation of the interaction of substituents is given by the multiple-correlation equation(4). By the substituent constants,  $\sigma_1$  and  $\sigma_j$ , the values for the isoparametric points were calculated.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ АНИЛИНА И *N*-АЛКИЛАНИЛИНОВ  
СОЛЯМИ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛА

А.Г.Сидякин, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-  
конструкторский институт нефтеперерабатывающей  
и нефтехимической промышленности  
Киев-68, Новобеличанская, 46

Поступило 4 апреля 1973 г.

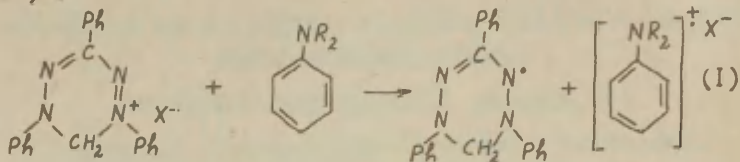
Изучена спектрофотометрически кинетика окисления  
анилина (I), *N*-метиланилина (II), *N,N*-диметиланилина  
(III), *N*-этиланилина (IV) и *N,N*-диэтиланилина (V) соля-  
ми трифенилвердазила  $RN^+C(NO_2)_3$  и  $RN^+Bz^-$  в ацето-  
нитриде и пропиленкарбонате. Скорость реакции описы-  
вается бимолекулярным кинетическим уравнением  
 $v = k_2 \cdot [Am] \cdot [RN^+]$ , мало зависит от природы раство-  
рителя и аниона соли и возрастает в ряду I < II < III < IV < V.

Скорость реакции с  $R_2NH_2$  и  $R_2N_2$  одна и та же.  
Сделан вывод, что в лимитирующей стадии этой реакции  
в результате образования довольно упорядоченного комп-  
лекса происходит перенос электрона с молекулы амина на  
 $RN^+$ .

Окисление аминов рассматривают в настоящее время как  
реакцию нуклеофильного замещения<sup>1,2</sup> или как процесс, в ли-  
митирующей стадии которого происходит перенос электрона с  
молекулы амина на окислитель<sup>3,4,5</sup>. В реакции с перекисями  
методом ЭПР были зафиксированы катион-радикалы аминов<sup>4</sup> и  
доказано образование перекисных радикалов<sup>3</sup>. Выход перекис-  
ного радикала при переходе от третичного амина к первично-  
му сильно снижается<sup>6</sup>, предполагается, что он должен падать  
также с уменьшением полярности среды (клеточный эффект)<sup>5</sup>.

Для изучения механизма процесса переноса электрона с  
амина на окислитель мы выбрали в качестве окислителя три-  
фенилвердазильные соли, которые при акцептировании электро-

на превращаются в стабильный трифенилвердазильный радикал ( $RN^{\bullet}$ )<sup>7</sup>.



### Экспериментальная часть

Анилин, *N*-метил-, *N*-этил-, *N,N*-диметил- и *N,N*-диэтил-анилины окисляли трифенилвердазильными солями - тринитрометановой ( $RN^+C(NO_2)_3$ , т.пл. 125-126°)<sup>7</sup> и бромистой ( $RN^+Br^-$ , т.пл. 148-149°)<sup>8</sup> в среде  $CH_3CN$  и пропиленкарбоната (ПК). Реакцию проводили в термостатируемой камере спектрофотометра СФ-4, контролируя скорость изменения концентрации соли ( $\lambda_{\text{макс}}=550$  нм,  $\epsilon=4,06$ ) и  $RN^{\bullet}$  ( $\lambda_{\text{макс}}=720$  нм,  $\epsilon=3,61$ ). Трифенилвердазильный радикал синтезирован и очищен согласно<sup>8</sup>. *N*-Деитероанилин получен при встряхивании (10 часов)  $C_6H_5NH_2$  с 70%  $D_2O$ . Чистый препарат содержал 52,6%  $D$  в аминогруппе (состав в %:  $C_6H_5ND_2$  - 28,1,  $C_6H_5NH_2$  - 48,9,  $C_6H_5NH_2$  - 23,0, масспектроскопия). Амины очищали перегонкой в токе аргона. Для кинетических опытов использовали свежечищенные препараты.

В табл. I приведены результаты кинетических опытов, а на рис. I показан ряд характерных кинетических кривых. Скорость реакции во всех случаях описывается бимолекулярным кинетическим уравнением

$$v = k_2 \cdot [Am] \cdot [RN^{\bullet}] \quad (2)$$

Значения  $k_2$  хорошо сохраняются при прохождении реакции на 70-80%, если расчеты вести по изменению концентрации соли. Определяемая концентрация радикала в опыте всегда ниже концентрации  $RN^{\bullet}$ , рассчитанной по расходу концентрации соли (рис. I). При прохождении реакции на 70-80% выход достигает максимального значения, которое снижается в ряду  $PhNR_2 \geq PhNHR > PhNH_2$  (табл. I, рис. I).

Таблица I

Кинетика окисления ароматических аминов трифенилвердазильными солями \*

5

Амин	$k_2 \cdot 10^3$ , л/моль·сек			Выход RN <sup>+</sup> %	E ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$ э.е.
	20°	30°	40°			
Ацетонитрил						
$R_3N(C_2H_5)_2$	22,4±1,0	42,0±3,0	83,0±1,0	70-80	11,9	27,1
$R_3NHC_2H_5$	99,0±4,0	159,0±4,0	302,0±5,7	60-70	10,3	30,0
$R_3NH_2$	0,4±0,03	0,8±0,02	1,4±0,02	10-15	12,1	34,8
$R_3NHCCH_3$	6,1±0,6	10,1±1,3	17,2±0,9	50-60	9,4	38,5
$R_3N(CH_3)_2$	9,5±1,0	17,6±0,9	34,4±2,4	70-80	11,6	28,0
$R_3N(CH_3)_2^{**}$	9,8±1,3	18,8±0,6	33,2±1,6	-	11,1	27,7
Пропиленкарбонат						
$R_3N(C_2H_5)_2$	23,0±0,4	44,2±2,2	82,9±1,7	60-70	11,1	30,0
$R_3NHC_2H_5$	135,0±8,0	222,0±28	394,0±4,0	60-70	9,5	32,1
$R_3NH_2$	0,7±0,1	1,3±0,2	2,2±0,2	10-15	11,7	35,3
$R_3NHCCH_3$	9,0±0,7	14,4±0,5	27,8±2,8	60-70	9,1	38,9
$R_3N(CH_3)_2$	12,9±0,4	22,7±0,8	40,7±0,8	70-80	10,2	34,4

\* Приведены среднеарифметические значения  $k_2$  (3-5 опытов) со среднеквадратичной ошибкой.\*\* Опыты проведены с  $Rd^+Bz^-$ , остальные с  $RN^+C(NO_2)_3$ .

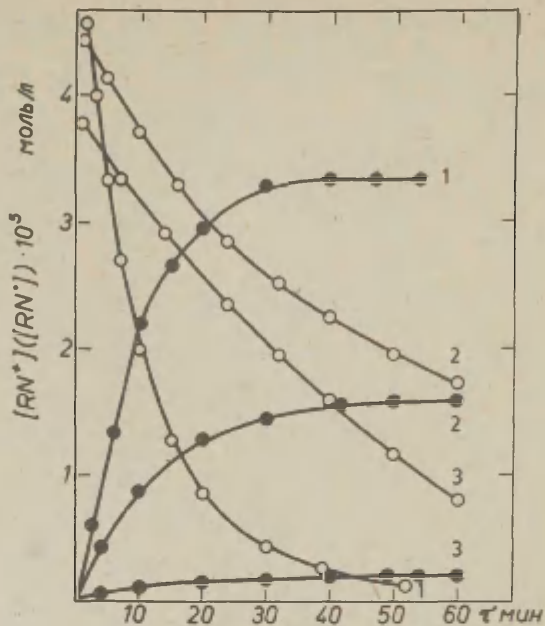


Рис.1. Кинетика окисления аминов  $RN^+C(NO_2)_3$  в  $CH_3CN$  при  $20^\circ$ .  $\circ - RN^+$ ,  $\bullet - RN^\cdot$ . 1 -  $RN(C_2H_5)_2$  (0,065),  $RN^+$  ( $4,7 \cdot 10^{-5}$ ), 2 -  $RNHC_2H_5$  (0,0033),  $RN^+$  ( $4,5 \cdot 10^{-5}$ ), 3 -  $RNH_2$  (0,84),  $RN^+$  ( $3,9 \cdot 10^{-5}$ ) моль/л. Максимальный выход  $RN^\cdot$  в опытах 1, 2 и 3 соответственно равен 76, 57 и 10%.

Максимальный выход  $RN^\cdot$  мало зависит от концентрации реагентов, температуры и природы аниона соли (табл.1, рис.2). На рис.2 сопоставляется выход радикала в  $CH_3CN$  и ПК в реакции окисления  $RN(CH_3)_2$  (72 и 77%) и  $RNHC_2H_5$  (68 и 63%). При окислении  $RN(CH_3)_2$  в тетрагидрофуране выход радикала составляет 70–80%. Следовательно, максимальный выход радикала не зависит от полярности среды (при переходе от ТГФ к ПК диэлектрическая постоянная растворителя возрастает примерно в 10 раз).

В специально поставленных опытах было показано, что реакция  $RN^{\cdot}$  с аминами протекает очень медленно, заниженный выход радикала можно объяснить последующими реакциями димеризации и депротонизации катион-радикалов аминов<sup>9</sup>.

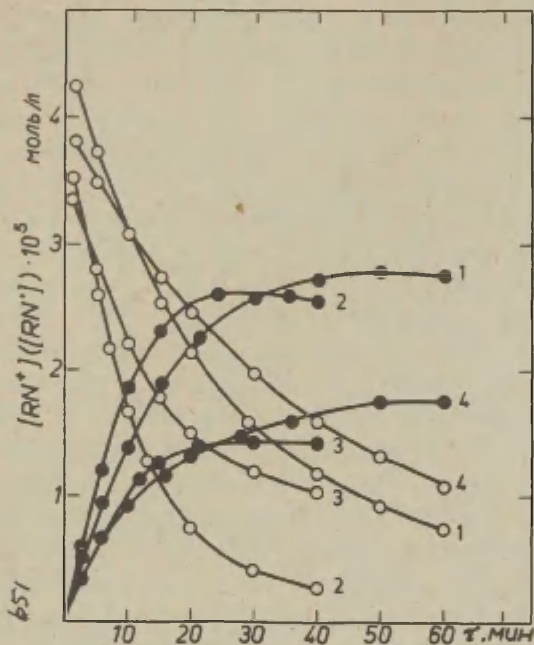


Рис. 2. Кинетика окисления  $PN(CH_3)_2$  ( $40^\circ$ ) и  $PNHCH_3$  ( $20^\circ$ )  $RN^+C^-(NO_2)_3$  в пропиленкарбонате (оп. 2 и 3) и  $CH_3CN$  (оп. 1 и 4).  $O - RN^+$ ,  $\bullet - RN^{\cdot}$ .

- 1 -  $PN(CH_3)_2$  (0,019),  $RN^+$  ( $4,75 \cdot 10^{-5}$ ),  
 2 -  $PN(CH_3)_2$  (0,0348),  $RN^+$  ( $3,9 \cdot 10^{-5}$ ),  
 3 -  $PNHCH_3$  (0,0776),  $RN^+$  ( $3,4 \cdot 10^{-5}$ ),  
 4 -  $PNHCH_3$  (0,0596),  $RN^+$  ( $3,98 \cdot 10^{-5}$ ) моль/л.

Максимальный выход  $RN^{\cdot}$  в опытах 1, 2, 3 и 4 соответственно равен 72, 77, 63 и 68%

Скорость окисления аминов трифенилвердазильными солями практически не зависит от добавок  $RN^+$  и природы аниона соли (табл. I). Это говорит о том, что реакция (I) неравновесная и что трифенилвердазильные соли в наших условиях практически нацело диссоциированы.

В среде  $CH_3CN$  при  $20^0$  было показано, что скорость окисления анилина не меняется при замене водорода на дейтерий в аминогруппе. Можно сделать вывод, что в лимитирующей стадии происходит перенос электрона, а не водорода.

Скорость окисления аминов мало зависит от природы растворителя, при переходе от  $CH_3CN$  к ПК наблюдается небольшое повышение скорости реакции (табл. I).

В табл. 2 сопоставлены относительные значения  $k_2$  при  $30^0$  для реакции окисления аминов  $RN^+$  в  $CH_3CN$  и ПК и реакции окисления аминов  $K_2S_2O_8$  в спиртово-водном растворе ( $v = k_2 [K_2S_2O_8] \cdot [Am]$ )<sup>2</sup> со значениями  $pK_f$ <sup>10</sup>, потенциалами ионизации  $\mathcal{J}^{11}$  и потенциалами электрохимического окисления  $E_{1/2}$ <sup>12</sup> соответствующих аминов. Мы видим, что величины  $pK_f$   $\mathcal{J}$  и  $E_{1/2}$  снижаются в ряду  $PhNH_2 > PhNHR > PhNR_2$ , что соответствует увеличению электронодонорных свойств аминов в этом порядке. Скорость окисления метиланилинов трифенилвердазильными солями согласуется с этим рядом, тогда как для этиланилинов наблюдается иная зависимость:  $PhNHC_2H_5 > PhN(C_2H_5)_2 > PhNH_2$ . Последний ряд совпадает с рядом активности аминов при окислении  $K_2S_2O_8$ . В работе<sup>2</sup> имеются доказательства, что эта реакция протекает как процесс нуклеофильного замещения.

Энтропии активации реакций окисления аминов  $RN^+$  имеют довольно большие отрицательные значения (табл. I). Это говорит о том, что для реализации процесса переноса электрона с молекулы амина на  $RN^+$  требуется образование переходного состояния сравнительно высокой степени упорядоченности. При переходе от  $PhNH_2$  к  $PhNR_2$  скорость реакции возрастает за счет снижения пространственных требований к переходному состоянию (значение  $-\Delta S^\ddagger$  снижается), тогда как повышение скорости при переходе от  $PhNH_2$  к  $PhNHR$  обусловлено сниже-

нием энергии активации. Различие между  $R_2NHCN_3$  и  $R_2NHC_2H_5$  состоит в том, что в первом случае, по сравнению с  $R_2NH_2$ , пространственные требования к переходному состоянию возрастают, тогда как во втором снижаются (табл. 1).

Таблица 2

Сопоставление относительных скоростей окисления аминов со значениями  $pK_B$ ,  $\gamma$  и  $E_{1/2}$ .

Амин	$k_2$ (относит.), $30^\circ$			$pK_B$	$\gamma$	$E_{1/2}$
	$RN^+$	$RN^+$	$K_2S_2O_8$			
	$CH_3CN$	$PK$	$C_2H_5OH-H_2O$			
$R_2N(C_2H_5)_2$	55	34	3	7,44	7,15	0,59
$R_2NHC_2H_5$	207	170	11	8,85	7,50	0,60
$R_2NH_2$	I	I	I	9,42	7,70	0,72
$R_2NHCN_3$	13	11	14	9,15	7,34	0,60
$R_2N(CH_3)_2$	23	18	6	8,94	7,14	0,57

Таким образом, активность аминов в реакции окисления трифенилвердазильными солями определяется как электронными, так и стерическими эффектами, она зависит в значительной мере от нуклеофильности амина. Мы приходим к выводу, что перенос электрона с молекулы амина на катион трифенилвердазила происходит в лимитирующей стадии этой реакции в результате образования довольно упорядоченного комплекса.

Для выяснения механизма этой реакции будут получены данные по влиянию заместителей в амине и соли трифенилвердазила на скорость реакции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. D.B. Denney, D.Z. Denney, J. Am. Chem. Soc., 82, 1389 (1960).
2. N. Venkatasubramanian, A. Sabesan, Canad. J. Chem. 47, 3710(1969); A. Sabesan, N. Venkatasubramanian, Austral. J. Chem., 24, 1633(1971).
3. L. Horner, E. Schwenk, Ann., 566, 69(1950); L. Horner, J. Polymer. Sci., 18, 438(1955).
4. Д.Г.Победимский, А.Л.Бучаченко, М.Б.Нейман, ЖФХ, 42, 1436 (1968).
5. Д.Г.Победимский, Усп. хим., 40, 254 (1971).  
Р.И.Милютинская, X.C.Багдасарьян, ЖФХ, 34, 405(1960);
6. M. Imoto, T. Otsu, T. Ota, Makromol. Chem., 16, 10(1955).  
Р.И.Милютинская, X.C.Багдасарьян, ЖФХ, 34, 405(1960);  
F. Hrabak, M. Bezdek, Coll. Czechosl. Chem. Commun., 26, 915 (1961).
7. R. Kuhn, F.A. Neugebauer, H. Trischmann, Monatsh., 97, 1280(1966).
8. R. Kuhn, H. Trischmann, Monatsh., 95, 457(1964).
9. E.T. Seo, R.F. Nelson, I.M. Marcoux, D.W. Leedy, R.N. Adams, J. Am. Chem. Soc., 88, 3498 (1966).
10. А.Альберт, Е.Сержант, Константы ионизации кислот и оснований, изд. Химия, Л., 1964.
11. В.К.Потапов, Усп. хим., 39, 2078 (1970).
12. Ю.И.Бейлис, ЖОХ, 40, 1182 (1970).

Kinetics and Mechanism for Oxidation of Aniline  
and N-Alkylanilines with Triphenylverdazyl Salts

A.G. Sidyakin, O.M. Polumbrik, G.F. Dvorko  
All-Union Research and Design Institute of  
Petroleum and Petrochemical Industry, Kiev.

Received March 4, 1973

S u m m a r y

Kinetics of oxidation of aniline (1), N-methylaniline (2), N,N-dimethylaniline (3), N-ethylaniline (4), and N,N-diethylaniline (5) with triphenylverdazyl salts in acetonitrile and propylenecarbonate was studied by spectrophotometry. The reaction rate described by the bimolecular kinetic equation,  $v = k_2 \cdot [\text{Am}] \cdot [\text{RN}^+]$ , depends little upon the nature of solvent, the salt anion, and increases in order of (1) < (2) < (3) < (5) < (4).

Reaction rates with  $\text{PhNH}_2$  and  $\text{PhND}_2$  are equal. At the limiting stage of this reaction electron transfer from the amine molecule to  $\text{RN}^+$  is suggested as a result of a relatively ordered complex formation.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АЦИЛЬНОГО ОСТАТКА НА ИЗМЕНЕНИЕ  
ЧАСТОТ ЯКР  $C1^{35}$  В РЯДУ ХЛОРАНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С. А. Петухов, Г. С. Посягин, А. Л. Фридман, Н. А. Колобов

Пермский фармацевтический институт

Поступило 9 апреля 1973 г.

Приведены значения средних частот ( $\nu_m$ ) ядерного квадрупольного резонанса  $C1^{35}$  для 42 хлорангидридов карбоновых кислот, причем для 11 соединений эти величины найдены впервые. Для большинства веществ наблюдается хорошая корреляционная зависимость между  $\nu_m$  и  $\sigma^*$ -константами Тафта, характеризующими индукционное влияние ацильного остатка; отклонение от основной линии регрессии величин  $\nu_m$  в ряде случаев объяснено влиянием мостикового эффекта, для 3-х соединений это связано с преимущественным изменением электронной плотности в карбонильной группе, нежели в связи углерод-хлор.

Метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) позволяет исследовать электронную плотность у ядер некоторых элементов, имеющих квадрупольный момент, отличный от нуля. Получаемая при этом информация дает возможность оценить характер определенных связей в молекуле и влияние на них соседних атомных групп. Дело в том, что энергия взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра, находящегося в неоднородном электрическом поле, с градиентом этого поля может быть представлена в виде следующего уравнения:

$$E_m = \frac{e^2 Q q [3m^2 - J(J+1)]}{4J(2J-1)},$$

где:

$m$  - магнитное квантовое число при данном спине ядра  $J$  ;

$Q$  - ядерный квадрупольный момент;

$q$  - градиент напряженности электрического поля.

Это уравнение упрощенное, т.к. не включает в себя параметр асимметрии  $\eta$ , который обязательно учитывается, когда электрическое поле не имеет аксиальной симметрии относительно направления химической связи.

Переход ядра с одного квадрупольного уровня энергии на другой будет сопровождаться поглощением энергии радиочастотного поля вполне определенной частоты  $\nu$ . Следовательно, частоты ЯКР ядер тех или иных элементов определяются величиной ядерного квадрупольного момента и градиента напряженности электрического поля. Величина квадрупольного момента для ядер данного типа есть величина постоянная, однако градиент напряженности электрического поля в месте ядра в зависимости от химического окружения сильно изменяется. Определение частот ЯКР позволяет поэтому судить о типе химической связи между атомами, ее полярности, о влиянии на нее соседних атомов молекул.

К настоящему времени накоплен богатый экспериментальный материал, свидетельствующий о возможности успешного применения корреляционных уравнений (типа уравнений Гаммета и Тафта) для установления количественной зависимости между строением веществ и частотами ЯКР ядер некоторых элементов, входящих в состав этих соединений [1-6]. Однако подобных сведений для хлорангидридов карбоновых кислот в литературе недостаточно. В частности, в работе [7] приведены значения средних частот ЯКР  $C1^{35}$  для 16 хлорангидридов карбоновых кислот, установлена корреляционная зависимость  $\nu_m = f(\sigma^*)$  с использованием для этих целей  $\sigma^*$  - констант Тафта, но не приведены параметры зависимости.

Целью нашей работы явилось более подробное изучение влияния структуры ацильного остатка в хлорангидридах карбоновых кислот на изменение частот ЯКР  $C1^{35}$ .

## Экспериментальная часть

Для наблюдения сигналов использовали импульсную методику. Спектрометр состоял из некогерентного датчика и супергетеродинного приемника с полосой пропускания 0,4 мГц. Амплитуда зондирующих импульсов составляла 1,5 киловольта. Это наблюдали визуально на экране осциллографа С1-19. Частоты ЯКР  $C1^{35}$  определяли частотомером ЧЗ-33. Все измерения были проведены при температуре кипения жидкого азота (77°К). Исследуемые соединения тщательно очищали путем перегонки.

### Обсуждение результатов.

Сводные данные по средним частотам ( $\nu_m$ ) ядерного квадрупольного резонанса  $C1^{35}$  в ряду хлорангидридов карбоновых кислот общей формулы  $R-COCl$  представлены в таблице. Здесь же приведены значения  $\sigma^*$  для ацильных остатков R (в ряде случаев величины  $\sigma^*$  рассчитывали по правилу аддитивности [8]), а также приближенные значения отношений сигнал/шум. Соединения подобраны с таким расчетом, чтобы их ацильные остатки сильно отличались по своему индукционному влиянию. Диапазон  $\sigma^*$  - констант Тафта, характеризующих это влияние, составляет более трех единиц (от -0,3 до 2,9).

На рисунке графически представлена зависимость между средними частотами ЯКР  $C1^{35}$  и  $\sigma^*$  величинами.

Для подавляющего большинства соединений частоты  $\nu_m$  удовлетворяют уравнению Тафта. Уравнение основной линии регрессии  $\bar{I}$  имеет вид:

$$\begin{aligned} \nu_m &= 28,972 + (1,544 \pm 0,111) \sigma^* & (1) \\ \tau &= 0,950; & \quad \quad \quad \delta = 0,425. \end{aligned}$$

Если экспериментальные данные подвергнуть обработке с целью получения зависимости  $\sigma^* = f(\nu_m)$ , то окажется, что

$$\begin{aligned} \sigma^* &= -16,908 + (0,585 \pm 0,042) \nu_m & (2) \\ \tau &= 0,950; & \quad \quad \quad \delta = 0,262. \end{aligned}$$

Таблица. Сводные данные по средним частотам ( $\nu_m$ ) ядерного квадрупольного резонанса  $C^{135}$  в ряду хлор-ангидридов карбоновых кислот  $RCOCl$ . Намеренные впервые частоты подчеркнуты, остальные взяты из [6].

№ пп	R	$\nu_m$ МГц. 77°K	$B^*$	с/и
1	$CH_3$	28,96	0	-
2	$C_2H_5$	28,77	-0,100	10
3	$n-C_3H_7$	29,005	-0,115	8
4	$и\text{е}\text{o}-C_3H_7$	28,945	-0,190	5
5	$\text{трет}-C_4H_9$	<u>28,34</u>	-0,300	30
6	$C_6H_5$	29,93	0,600	50
7	$C_6H_5CH_2$	29,943	0,215	30
8	$(C_6H_5)_2CH$	<u>30,70</u>	0,405	30
9	$CH_3O$	34,224	1,45	10
10	$C_2H_5C$	33,858	1,366	-
11	$CH_2=CH$	30,04	0,653	15
12	$CH_2C1$	30,437	1,05	2
13	$CH_2C1CH_2$	29,475	0,385	15
14	$CHC1_2$	32,147	1,940	2-3
15	$CHF_2$	32,184	2,05	10
16	$CC1_3$	33,721	2,65	30
17	$CF_3$	33,432	2,6	20
18	$CF_3CH_2$	31,500	0,92	10
19	$C1$	35,91	2,92	-
20	$C_6H_5CHC1$	<u>31,01</u>	1,265	1-2
21	$(C_6H_5)_2CC1$	<u>32,31</u>	1,40	30
22	$C_6H_5OCH_2$	<u>29,946</u>	0,850	20
23	$C_6H_5-CH=CH$ транс	29,64	0,410	4
24	$(CF_3)_2CBr$	34,164	2,45	3
25	$(CF_3)_2CH$	32,736	1,84	10
27	$(CF_3)_2C(CH_3)$	32,493	1,74	10
27	$2-NO_2C_6H_4$	30,860	1,51	5
28	$3-NO_2C_6H_4$	31,290	1,30	10
29	$4-NO_2C_6H_4$	30,344	1,33	5
30	$3-JC_6H_4$	30,650	0,95	50

31	4-JC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	30,18	0,87	2
32	3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	29,610	0,53	3
33	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	30,154	0,44	30
34	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	30,105	0,86	1,5
35	(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<u>30,47</u>	0,579	30
36	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	<u>33,741</u>		10
37	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub>	<u>33,301</u>		10
38	Ad	<u>28,87</u>		6
39	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	31,8		-
40	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	31,877		-
41	(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub>	<u>30,95</u>		10
42	C1C(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub>	<u>30,74</u>		1-2

Электроноакцепторные заместители, понижая полярность связи С-С1 в молекулах хлорангидридов, вызывают повышение частоты ЯКР С1<sup>35</sup>, обратное явление вызывает электронодонорные заместители.

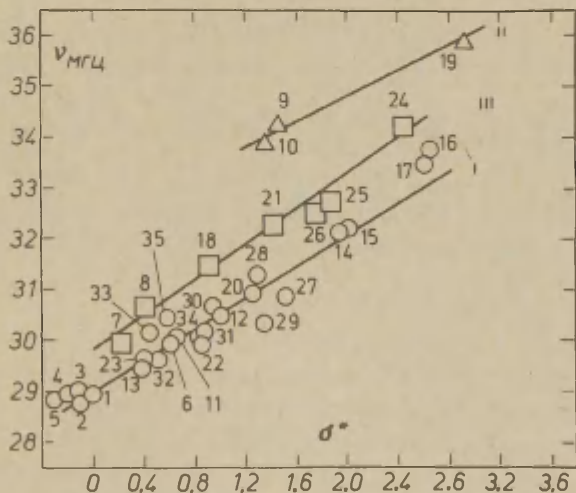
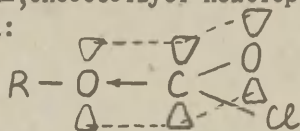


Рис. Зависимость частот ЯКР С1<sup>35</sup> в ряду хлорангидридов карбоновых кислот RCOCl от  $\sigma^*$ -постоянных Тафта. Цифры отвечают номерам соединений в таблице.

Соединения 9, 10 и 19 ( $R=CH_2O, C_2H_5O, Cl$ ) образуют новую линию регрессии  $\overline{II}$ , лежащую значительно выше линии I. Это же явление отмечено в работе [7]. Т.о., заместители, содержащие атомы элементов с неподеленными электронными парами в  $\lambda$ -положении от карбонильной группы, являются как бы более электроотрицательными, чем можно было ожидать по значениям  $\sigma^*$ -констант Тафта (повышают частоту ЯКР), в то время как в ряду галоидных алкилов  $R-CH_2Cl$  в сильной степени проявляется эффект  $P, \sigma$ -сопряжения [9] этих заместителей, и они являются электронодонорными. Это кажущееся противоречие в характере влияния заместителей на изменение частот ЯКР  $Cl^{35}$  можно объяснить тем, что в хлорангидридах карбоновых кислот ( $PP$  9, 10, 19) в результате  $p, \overline{II}$ -сопряжения происходит преимущественное смещение электронной плотности на атом кислорода карбонильной группы [7]. Индукционный эффект, направленный в сторону алкоксигруппы, способствует некоторому уменьшению полярности связи  $C-Cl$ :



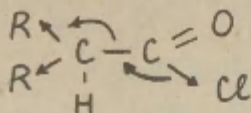
Уравнение линии регрессии  $\overline{II}$  имеет вид:

$$\nu_m = 32,287 + 1,243 \sigma^* \quad (3)$$

Интересно отметить также, что ряд соединений ( $PP$  7, 8, 18, 21, 24-26 из таблиц) образует еще одну линию регрессии  $\overline{III}$ , лежащую выше линии I и имеющую чуть больший угловой коэффициент:

$$\begin{aligned} \nu_m &= 29,790 + (1,707 \pm 0,152) \sigma^* \\ \tau &= 0,980; \quad S = 0,302. \end{aligned} \quad (4)$$

Ацильные остатки этих веществ содержат электроотрицательные заместители, которые отделены от группы  $-C \overset{O}{=} Cl$  одним атомом углерода. Вероятно, для этих соединений характерен мостиковый эффект, способствующий усилению индукционного влияния электроакцепторных заместителей на атом хлора:



Используя уравнение (2), мы вычислили также значения  $\sigma^*$ -постоянных Тафта для групп  $C_7F_{15}$ ,  $C_5F_{11}$ , Ad (адамантил). Они соответственно равны 2,83; 2,57; -0,02.

#### Литература

1. P. J. Vray, R. G. Barnes, *J. Chem. Phys.*, 27, 551 (1957).
2. H. Noerez, P. Vray, *J. Chem. Phys.*, 33, 334, (1960).
3. P. Тафт, со. "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, М., 1960, стр. 617.
4. Е. Н. Цветков, Г. К. Семин, Д. И. Лобанов, М. И. Кабачник, ДАН СССР, 161, 1102 (1965).
5. J. P. Bizuikov, M. G. Voronkov, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, 32, 830 (1967).
6. Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, "Химия", Л., 1972, гл. 6.
7. А. А. Неймншева, Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 173, 585 (1967).
8. В. А. Пальм, Успехи химии, 30, 1075 (1961).
9. E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc.*, 1959, 2954.

Influence of Structure of Acyl Group upon  
NQR Frequency Shifts of  $\text{Cl}^{35}$  in Series of  
Carboxylic Acid Chlorides

S.A. Petukhov, G.S. Posyagin, A.L. Fridman,  
N.A. Kolobov

Perm Pharmaceutical Institute, Perm

Received April 9, 1973

S u m m a r y

The average frequency,  $V_m$ , values for the nuclear quadrupole resonance of  $\text{Cl}^{35}$  in 42 carboxylic acid chlorides have been determined. For 11 compounds (NN 5,8,20,21,22, 35-38, 41, 42 in Table in the Russian text) the values were given for the first time. The NQR signals were registered by means of the impulse techniques.

For most of the compounds a linear correlation between the frequency  $V_m$  and the Taft  $\sigma^*$  constant, characteristic of the inductive effect of the acyl group, was found in the form

$$V_m = 28.972 + (1.544 \pm 0.111) \sigma^*$$

(see regression line I in Fig.);  $r=0.950$ ;  $S=0.425$ .

From the data for compounds NN 9,10 and 19 (see Table) another regression line, II, could be formed (see Eq.(3)). This fact can be explained by changes in the electron density favoured at the carbonyl group and not at the C-Cl bond. By compounds NN 7,8,18,21,24,25 and 26 an additional regression line, III, could be formed. Probably the bridging effect is characteristic of these compounds.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ  
СЕРНОГО АНГИДРИДАА.П.Мельник, Б.В.Пассет, А.А.Аловяйников,  
Г.М.ГаевойЛенинградский химико-фармацевтический институт,  
кафедра химии и технологии лекарственных веществ,  
Ленинград, П-22, ул.проф.Попова, 4/6.

Поступило 17 апреля 1973 г.

В изотермическом интегральном калориметре определены тепловые эффекты ( $Q$ ) реакции образования комплексов серного ангидрида и различных  $\pi$ -доноров. Получены уравнения, связывающие тепловые эффекты комплексообразования с относительной основностью простых эфиров ( $\Delta v$  см<sup>-1</sup>) и с суммами индукционных констант заместителей Тафта ( $\Sigma G^*$ ). Установлено наличие линейной зависимости между потенциалами ионизации донорных молекул и теплотами образования комплексов. Обсуждено образование комплексов серный ангидрид-диоксан при мольных соотношениях 1:1, 2:1, 3:1.

Настоящая работа посвящена изучению тепловых эффектов комплексообразования серного ангидрида с рядом кислород- и азотсодержащих соединений. Во всех случаях тепловые эффекты были измерены в изотермическом интегральном калориметре /1/ в 1,2-дихлорэтане, который был выбран в качестве инертного, по отношению к реагирующим веществам, растворителя /2, 3/. Для исключения тепловых эффектов разбавления проводили холостые опыты. Полученные величины тепловых эффектов приведены в таблице I. Точность определе-

Таблица I

Тепловые эффекты образования комплексов  
серного ангидрида для различных си-  
стем. ж)

№ п/п	Соединение где Д	$SO_2 \cdot D$	Тепловой эффект ккал/моль
I.	Диоксан 1:1		41,8
2.	Диоксан 2:1		40,9
3.	Диоксан 3:1		2,8
4.	Тетрагидрофуран		59,9
5.	Диизопропиловый эфир		56,0
7.	n-Дибутиловый эфир		54,0
7.	n-Пропиловый эфир		52,5
8.	Этиловый эфир		50,5
9.	$\beta, \beta'$ -Дихлордиэтиловый эфир		20,8
10.	трет-Дибутиловый эфир		62,5
11.	Пиридин 1:1		57,5
12.	Пиридин 2:1		8,9
13.	Пиридин 3:1		3
14.	Диметилсульфоксид		59,2
15.	Диметилформамид		69,3
16.	Нитробензол		-2,0
17.	Бензонитрил		8,8
18.	Бензойная кислота		18,5

ж) Номера точек на рисунках соответствуют  
номерам на таблице.

ния  $+0,5$  ккал/моль. Отсутствие сульфирования в условиях эксперимента контролировалось потенциметрическим титрованием спиртовым раствором дифенилгуанидина в ацетоне и методом бумажной хроматографии. Чистоту исходных продуктов проверяли по показателю преломления, спектрофотометрически и по электропроводности; константы веществ соответствовали литературным данным.

Тепловые эффекты реакций образования комплексов изменяются в нешироких пределах (таблица I). По литературным данным /4/ молекула донора не меняет конформации при комплексообразовании, теплоту изменения структуры акцептора можно принять меньшей, чем энтропийный член реакции взаимодействия  $\text{SO}_3$  с водой /5/ и одинаковым для всех исследованных систем.

Следует отметить, что тепловой эффект присоединения второй молекулы  $\text{SO}_3$  к диоксану несколько меньше теплоты присоединения первой молекулы. Это объясняет возможность раздельного получения комплексов  $1:I$  и  $2:I$ , а также свидетельствует в пользу структуры  $\text{SO}_3 \cdot (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2 \cdot \text{SO}_3$ , а не структуры  $[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}] \cdot \text{S}_2\text{O}_6$  как предполагалось ранее /6/. Взаимодействие третьей молекулы  $\text{SO}_3$  с комплексом  $2 \text{SO}_3 \cdot I$  происходит на уровне сил Ван-дер-Ваальса, так как тепловой эффект составляет лишь  $2,8$  ккал/моль  $\text{SO}_3$ . С нитробензолом, а также с четыреххлористым углеродом и 1,2-дихлорэтаном взаимодействие носит подобный характер ( $-2,0$  ккал/моль  $\text{SO}_3$  для нитробензола).

Наибольший тепловой эффект наблюдается при получении комплекса  $\text{SO}_3$  - диметилформамид. Это подтверждает предположение А.П.Терентьева /7/ о том, что реакционная способность комплексов  $\text{SO}_3$  должна зависеть от основности донорных молекул. По данным Грамстеда /8/, относящихся к взаимодействию эфиров с фенолом, прочность образующейся связи, при отсутствии пространственных затруднений, пропорциональна основности эфиров.

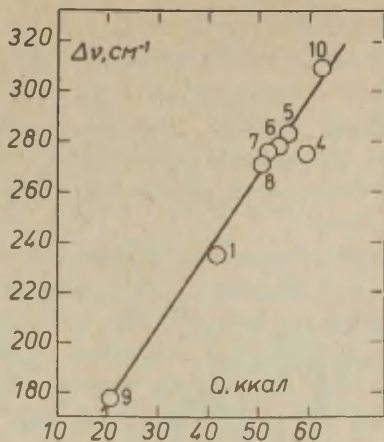


Рис. I. Зависимость теплот комплексобразования серного ангидрида от относительной основности донорных молекул.

В исследованном нами ряду эфиров наблюдается линейная зависимость между значением тепловых эффектов комплексообразования и основностью молекул-доноров ( $\Delta\nu$  см<sup>-1</sup>), которая может быть представлена (рис. I) уравнением:

$$Q = -37,5 + 0,27 \quad (I).$$

В качестве меры основности использованы литературные данные [9] — сдвиг полосы поглощения ИК-спектров фенола в смеси с эфирами.

Найденная зависимость позволяет оценивать прочность (а, следовательно, и реакционную способность) комплексов серного ангидрида по отношению к основности используемых донорных молекул. С другой стороны, наблюдается линейная зависимость констант полярности ( $\Sigma G^*$ ) Тафта и тепловых эффектов ( $Q_3$ ).

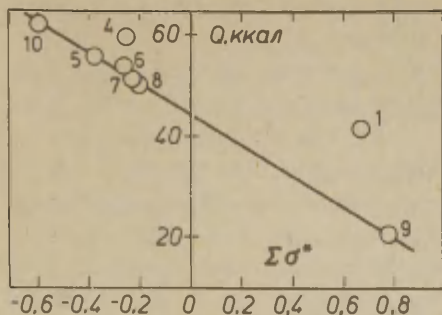


Рис.2.

Корреляция теплот образования комплексов с индукционными константами полярности ( $\Sigma\sigma^*$ ) доноров.

Это указывает на определяющее влияние индуктивного эффекта молекул-доноров в изучаемых реакциях комплексообразования (рис.2).

Большое численное значение реакционной константы  $\rho$  характеризует значительную чувствительность реакционного центра к подобного рода взаимодействиям.

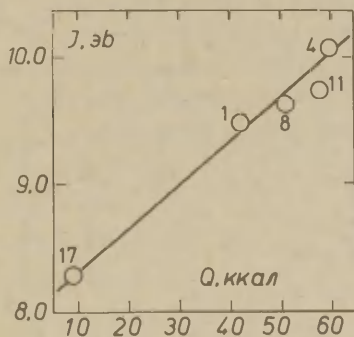


Рис.3. Зависимость тепловых эффектов ( $Q$ ) от потенциалов ионизации ( $I$ ) донорных молекул.

Таблица 2

Параметры корреляций

Зависимость	$\rho$	$\tau$	$S$
$Q = f(\Delta V)$	0,27	0,978	0,82
$Q = f(\Sigma\sigma^*)$	26,85	0,956	1,2

Как и следовало ожидать, данные, относящиеся к диоксану и тетрагидрофурану, выпадают из общей корреляции (рис.1 и 2). Характер этого различия в обоих случаях одинаков, что позволяет провести аналогию с данными В.А.Терентьева /10/, который показал, что корреляционные прямые, относящиеся к описанию свойств водородных связей с циклическими, ароматическими соединениями, претерпевают параллельный сдвиг относительно корреляционных прямых, описывающих те же свойства алифатических соединений. Этот факт можно объяснить наличием дополнительного электронного эффекта: делокализацией электронов. Подобные изменения атомарной структуры снижают основность неподеленных пар электронов, чем и объясняется меньший тепловой эффект для комплекса диоксан-серный ангидрид.

Линейная связь наблюдается также между тепловыми эффектами ( $Q$ ) и потенциалами ионизации ( $\mathcal{J}$ ) донорных молекул (рис.3). Значения потенциалов ионизации заимствованы из работы /11/. К сожалению, мы не смогли проследить зависимость для всех исследованных соединений, поскольку в литературе отсутствуют данные по потенциалам их ионизации. Подобные зависимости, по предложению Е.Н.Гурьяновой /12/, могут быть использованы для оценки трудно определяемых величин ( $\mathcal{J}$ ).

#### Литература

---

1. В.А.Бочаров, Диссертация, ЛТИ, Л. (1972).
2. *N.N.Christensen, Acta. trav. chim.*, 17, 2253 (1963).
3. Б.В.Пассет, Н.В.Рачковская, ИПХ, 44, 2761 (1971).
4. И.П.Гольдштейн, Е.Н.Харламова, Е.Н.Гурьянова, ИОХ, 38, 1984 (1968).
5. М.Х.Карапетьянц, М.Л.Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, с.236 (1968).
6. А.В.Домбровский, Г.М.Прилуцкий, ИОХ, 25, 1943 (1955).

7. А.П.Терентьев, Л.А.Казицына, С.Э.Суворова, ИОХ, 19, 1953 (1949).
8. T. *Ugamsted*, *Spectrochim. Acta*, 17, 436 (1961).
9. Б.А.Трофимов, Н.И.Шергина и др., Реакц.способн.орган. соедин., 8, 1047 (1971).
10. В.А.Терентьев, ИФХ, X IV, 2457 (1972).
11. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник под редакцией В.Н.Кондратьева. М. (1962).
12. Е.Н.Гурьянова. Усп.химии, 37, 1981 (1968).

Calorimetric Investigation of Complexes of  
Sulphuric Anhydride

A.P. Melnik, B.V. Passet, A.A. Alovainikov,  
G.M. Gayevoy

Leningrad Chemico-pharmaceutical Institute,  
Leningrad

Received April 17, 1973

S u m m a r y

In the isothermic integral calorimetre the reaction heat ( $Q$ ) has been determined for the formation of complexes of sulphuric-acid anhydride with ethyl, *n*-dipropyl, di-*i*-isopropyl, *n*-dibutyl or *p,p'*-dichlorodiethyl ether, and dioxan, tetrahydrofuran, pyridine, dimethyl formamide, dimethyl sulphoxide, nitrobenzene, benzonitrile or benzoic acid (see Table 1 in the Russian text). Linear correlation between the reaction heat and relative basicity of ethers ( $\Delta^0, \text{cm}^{-1}$ ), as well as that and the sum of substituent inductive constants,  $\sum \sigma^{\text{M}}$ , were found:

$$Q = -37.5 + 0.27\Delta^0 \quad (1); \quad Q = 45 - 26.85 \sum \sigma^{\text{M}} \quad (2).$$

Also linear relationships between the ionisation potential of the electron-donating molecule and the complex-formation heat were established (see Fig.3).

The complex-formation between sulphuric-acid anhydride and dioxan of their various ratios is discussed.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ.  
XVII. СОЛЬВОЛИЗ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЗАМЕЩЕННОЙ БЕНЗОЛ-  
СУЛЬФОКИСЛОТЫ В СМЕСЯХ МЕТАНОЛ-ВОДА.

Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко

Львовский ордена Ленина политехнический институт  
Кафедра общей и неорганической химии

Львов, УССР

Поступило 23 апреля 1973 г.

Титриметрическим и кондуктометрическим методами измерены константы скоростей сольволиза аллилового эфира замещенной бензолсульфоиклоты  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  при  $\text{X} = 4\text{-OCH}_3, 4\text{-CH}_3, \text{H}, 4\text{-Cl}, 4\text{-Br}, 3\text{-Cl}, 3\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2$  в смесях метанол-вода при 20, 30 и 40°C и рассчитаны соответствующие параметры уравнения Аррениуса. Из температурной зависимости констант скоростей сольволиза установлено, что энергия активации мало зависит от полярности среды и в среднем составляет 17.5-18.5 ккал/моль, а изменения в константах скоростей реакций обусловлено изменением энтропийного фактора. Установлено, что изменения состава метанол-водных растворов (от 100% метанола до чистой воды) вызывает лишь небольшие изменения в константах сольволиза аллилбензолсульфонатов.

В предыдущих сообщениях этой серии [1-3] нами были приведены экспериментальные данные по кинетике сольволиза алкиловых и алкениловых эфиров замещенной бензолсульфоиклоты в чистых спиртах, установлено наличие электрофильного

катализа спиртами и сделан анализ влияния заместителей в бензолсульфокислоте, а также влияние одинарной, двойной и тройной связи и метильной группы в  $\beta$ -положении к реакционному центру в спиртовой составляющей эфиров на их реакционную способность, высказаны соображения о механизме реакции сольволиза.

В целях дальнейшего изучения кинетики и механизма сольволиза алкиловых и алкениловых эфиров сульфокислот представлялось интересным, изучить их сольволиз в бинарных системах растворителей. В качестве таких систем выбраны смеси метанол-вода и ацетон-вода в широком диапазоне изменений концентраций обоих компонентов. В настоящей работе приведены результаты измерения скоростей сольволиза замещенных аллилбензолсульфонатов  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  при  $\text{X} = 4\text{-OCH}_3, 4\text{-CH}_3, \text{H}, 4\text{-Cl}, 4\text{-Br}, 3\text{-Cl}, 3\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2$  в смесях метанол-вода при 20, 30 и 40°C и вычислены соответствующие параметры уравнения Аррениуса.

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. I-5 и рис. I-6 .

#### Экспериментальная часть

Синтез, очистка и физико-химические характеристики эфиров аллилового спирта и замещенной бензолсульфокислоты описаны в [I,4] , очистка метанола в сообщении [I] . Вода очищалась перегонкой дистиллата с перманганатом калия. Рабочие смеси метанол-вода готовились из чистых компонентов по объему в количествах, достаточных для того, чтобы провести ряд опытов с каждым из восьми эфиров. X объемных процентов метанол-вода обозначает X объемов метанола плюс (100-X) объемов воды. Каждый объем приводился до температуры 25°C еще до смешивания.

Кинетические исследования проводились кондуктометрическим и титриметрическим методами. В пределах до 40% раствора метанол-вода ( $N_{\text{H}_2\text{O}} = 0.771$ ), приведенные значения констант являются средними величинами, полученные двумя методами (табл.2). В растворах с содержанием воды более, чем

$N_{H_2O} = 0.771$ , использовался только кондуктометрический метод.

Таблица I

Сравнение определения скорости реакции кондуктометрическим и титриметрическим методами аллил-*p*-толуолсульфоната при 30°C.

Метанол- вода (об'ем.%)	к · 10 <sup>5</sup> сек <sup>-1</sup>		
	Кондукто- метричес- кий метод	Титримет- рический метод	Среднее значение
90	4.14 ± 0.05	4.11 ± 0.06 3.95 ± 0.07 4.24 ± 0.08	4.11 ± 0.18
60	18.3 ± 0.2 18.4 ± 0.3	18.2 ± 0.4 18.4 ± 0.5	18.3 ± 0.2
40	39.6 ± 0.5 39.7 ± 0.4 39.0 ± 0.3 39.8 ± 0.6	39.2 ± 0.8 40.1 ± 0.9	39.5 ± 0.4
20	66.2 ± 0.9 65.4 ± 0.9 67.0 ± 1.5		66.2 ± 0.2

Кинетические исследования титриметрическим методом проводили в мерных колбах на 100 мл с отростком. Исходная концентрация эфира  $7.0 \cdot 10^{-3}$  моля/л. Титрование проводили с помощью 10-мл-микробюретки с ценой деления 0.02 мл. Время измеряли с помощью стандартного секундомера. Пробы отбирали по 10 мл и выделившуюся свободную кислоту оттитровывали 0.010 - 0.012N раствором щелочи. Торможение реакции осуществлялось выливанием пробы в охлажденный раствор сухого метанола.

Для измерения кинетики реакции кондуктометрическим методом был использован реохордный мост Р38. Для измерения электропроводности растворов были использованы три ячейки. Две ячейки А и Б типа Х38, платиновые электроды которых были покрыты платиновой чернью (постоянные ячеек - А = 0.058 и Б = 0.056 см<sup>-1</sup> и ячейка В с гладкими платиновыми электродами (постоянная ячейки 0.320 см<sup>-1</sup>). Константы скорости, измеренные в трех ячейках, не зависят от типа ячейки и совпадают в пределах ошибки эксперимента. Рабочие растворы готовились в мерных колбах на 50 мл с отроостком. В колбу с отроостком и пришлифованной пробкой вносили навеску эфира и соответствующий раствор метанол-вода. Колба термостатировалась ультратермостатом ТЛ-150 с точностью ± 0.05°С. После термостатирования раствора в течение 10-15 минут, навеска эфира смешивалась с метанол-водным раствором и время смешивания принималось за начало реакции. После смешивания содержимое колбы переносили в ячейку, которая предварительно термостатировалась при температуре опыта. Исходная концентрация эфира  $1 \cdot 10^{-3}$  моля/л. Для каждой смеси метанол-вода была измерена электропроводность в зависимости от соотношения метанола и воды при температурах кинетических измерений и обозначена в уравнении (2) как  $\kappa_0$ .

Во всех случаях, за исключением воды, 10 и 20% раствора метанола, растворение эфиров происходило достаточно быстро и за начало реакции принимался момент смешивания. В 10, 20% растворах и воде, эфиры плохо растворяются и необходимо время на их растворение (1-2 минуты в зависимости от заместителей). В этом случае, за начало реакции принималось половина времени, необходимого для полного растворения эфира.

Наблюдаемые кинетические закономерности подчинялись первому порядку в пределах экспериментальной погрешности в константе скорости на протяжении всего диапазона исследуемых концентраций. Реакции обычно контролировались до 80-90% превращения эфира. Константы скорости (титриметрический метод) рассчитывались по уравнению первого порядка (I), по изменению концентрации эфира в единицу времени  $t$ ,

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{b}{b-x} \quad (1)$$

где  $(b - x)$  - изменение концентрации эфира за время  $t$ .  
 Константы скорости (кондуктометрический метод) рассчитывались по уравнению (2), по изменению электропроводности раствора за время  $t$ ,

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{\alpha_{\infty} - \alpha_0}{\alpha_{\infty} - \alpha_t} \quad (2)$$

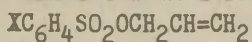
где  $\alpha_0$  - электропроводность исходной смеси метанол-вода  
 $\alpha_t$  - электропроводность реакционной смеси в момент времени  $t$   
 $\alpha_{\infty}$  - электропроводность, соответствующая концу реакции.

Математическая обработка кинетических результатов производилась методом математической статистики на ЭЦВМ "Промінь-2" по стандартной программе [5]. Некоторые примеры констант скоростей совместно с средними квадратичными ошибками среднего арифметического, полученные титриметрическим и кондуктометрическим методами, представлены в табл.1. Константы скорости в табл.2 рассчитывались как средняя арифметическая из 3-5 параллельных измерений, а приведенные к ним погрешности относятся к параллельным опытам и рассчитаны согласно [6], как показано в табл.1.

Термодинамические параметры активации реакции представлены в табл.3. Корреляционные параметры и доверительные интервалы к ним рассчитывались согласно [6,7] с использованием значений  $\sigma^{\circ}$  согласно [8] (табл.4).

Значения "m" и "n", вычислены согласно уравнениям Уинштейна [9] и Томмила [10], представлены в табл.5 и рис. 2,6. Зависимость  $\lg k$  от  $N_{H_2O}$ ,  $1/D$  представлены на рис.1,3, а зависимость  $\gamma$  и  $1/D$  от  $N_{H_2O}$  соответственно на рис.4,5.

Таблица 2  
 Сольволиз аллиловых эфиров замещенной бензол-  
 сульфокислоты в смесях метанол-вода.



Метанол- вода (об'ем.%)	X	к · 10 <sup>5</sup> сек <sup>-1</sup>		
		20°	30°	40°
I	2	3	4	5
90	4-OCH <sub>3</sub>	0.876±0.013	2.63±0.04	7.24±0.09
	4-CH <sub>3</sub>	1.38 ±0.04	4.11±0.18	11.2 ±0.2
	H	2.80 ±0.07	7.72±0.12	19.4 ±0.4
	4-Cl	6.65 ±0.09	17.7 ±0.4	43.5 ±0.8
	4-Br	6.83 ±0.07	18.2 ±0.5	44.9 ±0.9
	3-Cl	11.1 ±0.3	27.8 ±0.4	70.5 ±0.8
	3-NO <sub>2</sub>	28.8 ±0.4	79.2 ±1.3	200 ±4
	4-NO <sub>2</sub>	32.1 ±0.5	94.4 ±1.8	254 ±4
80	4-OCH <sub>3</sub>	1.60 ±0.05	4.78±0.06	13.0 ±0.4
	4-CH <sub>3</sub>	2.53 ±0.04	7.34±0.11	19.3 ±0.3
	H	4.96 ±0.07	13.8 ±0.3	34.9 ±0.5
	4-Cl	11.3 ±0.3	30.9 ±0.5	77.6 ±1.2
	4-Br	11.7 ±0.2	31.6 ±0.7	78.4 ±1.5
	3-Cl	17.0 ±0.4	46.3 ±0.6	115 ±3
	3-NO <sub>2</sub>	47.8 ±0.9	133 ±4	343 ±5
	4-NO <sub>2</sub>	57.3 ±0.7	163 ±3	429 ±7
70	4-OCH <sub>3</sub>	2.80 ±0.06	8.26±0.04	22.1 ±0.3
	4-CH <sub>3</sub>	4.17 ±0.05	11.7 ±0.3	30.2 ±0.5
	H	7.99 ±0.22	22.0 ±0.4	54.9 ±0.7
	4-Cl	18.3 ±0.4	50.0 ±0.8	126 ±4
	4-Br	19.0 ±0.3	51.3 ±0.9	127 ±3
	3-Cl	26.8 ±0.4	75.0 ±1.2	191 ±4
	3-NO <sub>2</sub>	76.4 ±1.5	214 ±3	549 ±8
	4-NO <sub>2</sub>	88.3 ±1.7	253 ±3	665 ±8

Продолжение таблицы 2

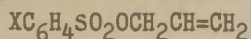
I	2	3	4	5
60	4-OCH <sub>3</sub>	4.12±0.07	13.2±0.2	36.4 ± 0.5
	4-CH <sub>3</sub>	6.83±0.09	18.3±0.3	45.4 ± 0.7
	H	12.4 ±0.3	34.0±0.5	85.4 ± 1.2
	4-Cl	28.6 ±0.6	77.6±1.4	195 ± 3
	4-Br	29.5 ±0.5	79.4±1.3	197 ± 4
	3-Cl	43.5 ±0.7	117 ±3	289 ± 5
	3-NO <sub>2</sub>	115 ±3	309 ±5	793 ± 9
	4-NO <sub>2</sub>	131 ±2	371 ±6	955 ±18
50	4-OCH <sub>3</sub>	7.89±0.09	22.9±0.4	61.1 ± 0.8
	4-CH <sub>3</sub>	10.0 ±0.2	27.1±0.5	67.5 ± 0.9
	H	18.1 ±0.4	49.8±0.8	126 ± 3
	4-Cl	42.0 ±0.6	115 ±2	288 ± 5
	4-Br	43.1 ±0.7	117 ±3	293 ± 4
	3-Cl	62.1 ±1.3	171 ±4	426 ± 6
	3-NO <sub>2</sub>	140 ±3	398 ±5	1042 ±32
	4-NO <sub>2</sub>	178 ±5	499 ±8	1280 ±46
40	4-OCH <sub>3</sub>	11.6 ±0.4	32.4±0.5	83.5 ±0.8
	4-CH <sub>3</sub>	14.5 ±0.3	39.5±0.6	99.1 ±1.9
	H	25.6 ±0.5	71.8±1.4	184 ±4
	4-Cl	58.3 ±0.8	160 ±3	402 ±7
	4-Br	61.6 ±1.4	166 ±4	410 ±10
	3-Cl	76.8 ±1.3	219 ±5	575 ±22
	3-NO <sub>2</sub>	168 ±4	479 ±7	1240 ±47
	4-NO <sub>2</sub>	219 ±8	603 ±15	1530 ±56
30	4-OCH <sub>3</sub>	15.9 ±0.3	44.1±0.6	112 ± 2
	4-CH <sub>3</sub>	18.8 ±0.4	53.4±0.8	132 ±3
	H	34.6 ±0.8	96.8±1.8	247 ± 5
	4-Cl	70.6 ±1.6	200 ±4	520 ±13
	4-Br	73.7 ±1.8	206 ±5	524 ±11
	3-Cl	97.8 ±5	269 ±4	683 ±19
	3-NO <sub>2</sub>	194 ±4	549 ±9	1425 ±39
	4-NO <sub>2</sub>	250 ±6	692 ±15	1744 ±56

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5
20	4-OCH <sub>3</sub>	19.6±0.4	55.0±0.7	142 ± 3
	4-CH <sub>3</sub>	24.6±0.5	66.2±0.9	164 ± 4
	H	43.9±0.9	121 ±2	306 ± 7
	4-Cl	83.7±1.6	234 ±5	604 ± 13
	4-Br	86.9±1.5	242 ±6	613 ± 15
	3-Cl	118 ± 3	316 ±5	803 ± 14
	3-NO <sub>2</sub>	213 ± 5	603 ±16	1564 ± 47
	4-NO <sub>2</sub>	278 ± 4	759 ±15	1932 ± 63
10	4-OCH <sub>3</sub>	24.9±0.4	70.8± 1.8	183 ± 4
	4-CH <sub>3</sub>	30.4±0.5	82.1± 1.5	204 ± 5
	H	54.8±0.9	149 ± 6	376 ± 12
	4-Cl	101 ± 3	269 ± 8	689 ± 23
	4-Br	105 ± 4	283 ±12	700 ± 32
	3-Cl	127 ± 6	347 ± 8	865 ± 38
	3-NO <sub>2</sub>	238 ± 7	646 ±16	1632 ± 63
	4-NO <sub>2</sub>	287 ± 5	813 ±22	2104 ± 57
0	4-OCH <sub>3</sub>	28.7±1.7	85.1± 3.2	230 ± 9
	4-CH <sub>3</sub>	41.3±3	126 ±13	353 ± 22
	H	63.1±4	190 ±17	521 ± 33
	4-Cl	103 ±2	303 ±10	813 ± 28
	4-Br	106 ±2	309 ± 8	832 ± 13
	3-Cl	132 ±4	389 ±10	1047 ± 17
	3-NO <sub>2</sub>	236 ±8	692 ±15	1720 ± 47
	4-NO <sub>2</sub>	329 ±8	977 ±22	2630 ± 56

Таблица 3

Термодинамические параметры активации реакции  
сольволиза аллиловых эфиров замещенной бензод-  
сульфоукислоты в смесях метанол-вода при 30°C.



Мета- вод- вода	X	E	$\Delta F^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$-\Delta S^\ddagger$	$\lg A$	$k_x/k_H$
I	2	3	4	5	6	7	8
90	4-OCH <sub>3</sub>	19.24±0.39	24.10	19.64	18.01	9.30	0.34
	4-CH <sub>3</sub>	19.08±0.54	23.82	18.48	17.64	9.38	0.54
	H	17.66±0.56	23.44	17.06	21.06	8.63	I
	4-Cl	17.12±0.34	22.94	16.52	21.20	8.60	2.29
	4-Br	17.15±0.33	22.92	16.55	21.04	8.64	2.36
	3-Cl	17.74±0.53	22.67	17.14	18.26	9.24	3.60
	3-NO <sub>2</sub>	17.64±0.47	22.05	17.04	16.53	9.62	10.26
	4-NO <sub>2</sub>	18.83±0.47	21.93	18.23	12.23	10.56	12.23
80	4-OCH <sub>3</sub>	19.06±0.60	23.73	18.46	17.39	9.43	0.35
	4-CH <sub>3</sub>	18.53±0.65	23.47	17.93	18.30	9.23	0.53
	H	17.78±0.64	23.10	17.18	19.54	8.96	I
	4-Cl	17.54±0.46	22.92	16.94	18.71	9.14	2.24
	4-Br	17.30±0.47	22.60	16.70	19.46	8.98	2.29
	3-Cl	17.47±0.48	22.36	16.87	18.14	9.27	3.36
	3-NO <sub>2</sub>	17.95±0.40	21.73	17.35	14.47	10.07	9.68
	4-NO <sub>2</sub>	18.34±0.34	21.60	17.74	12.76	10.44	11.85
70	4-OCH <sub>3</sub>	18.83±0.63	23.40	18.23	17.08	9.50	0.38
	4-CH <sub>3</sub>	18.03±0.60	23.19	17.43	19.02	9.08	0.54
	H	17.56±0.58	22.81	16.96	19.33	9.01	I
	4-Cl	17.54±0.33	22.31	16.94	17.74	9.36	2.28
	4-Br	17.30±0.48	22.30	16.70	18.48	9.19	2.34
	3-Cl	17.89±0.57	22.08	17.29	15.81	9.78	3.53
	3-NO <sub>2</sub>	17.96±0.44	21.44	17.36	13.47	10.28	9.76
	4-NO <sub>2</sub>	18.39±0.40	21.43	17.79	12.02	10.67	11.54

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8
60	4-OCH <sub>3</sub>	19.45±0.67	23.12	18.85	14.11	10.15	0.39
	4-CH <sub>3</sub>	17.26±0.34	22.92	16.66	20.67	8.72	0.54
	H	17.55±0.47	22.55	16.95	18.49	9.19	I
	4-Cl	17.49±0.34	22.05	16.89	17.04	9.51	2.28
	4-Br	17.32±0.37	22.04	16.72	17.56	9.39	2.34
	3-Cl	17.25±0.53	21.81	16.65	17.05	9.51	3.45
	3-NO <sub>2</sub>	17.56±0.49	21.22	16.96	14.06	10.16	9.09
	4-NO <sub>2</sub>	18.06±0.65	21.11	17.46	12.07	10.60	10.92
50	4-OCH <sub>3</sub>	18.65±0.38	22.79	18.04	15.65	9.81	0.45
	4-CH <sub>3</sub>	17.35±0.36	22.69	16.75	19.61	8.95	0.54
	H	17.63±0.44	22.32	17.03	17.46	9.42	I
	4-Cl	17.54±0.45	21.82	16.94	16.11	9.71	2.31
	4-Br	17.46±0.56	21.70	16.31	16.31	9.67	2.36
	3-Cl	17.55±0.69	21.58	16.95	15.29	9.89	3.43
	3-NO <sub>2</sub>	18.28±0.38	21.07	16.68	11.19	10.79	7.99
	4-NO <sub>2</sub>	17.95±0.48	20.93	17.35	11.83	10.65	10.03
40	4-OCH <sub>3</sub>	17.96±0.35	22.57	17.36	17.21	9.47	0.45
	4-CH <sub>3</sub>	17.50±0.45	22.45	16.90	18.34	9.23	0.55
	H	17.95±0.66	22.10	17.35	15.67	9.81	I
	4-Cl	17.58±0.51	21.63	16.98	15.33	9.88	2.23
	4-Br	17.27±0.52	21.60	16.67	16.27	9.68	2.31
	3-Cl	18.33±0.31	21.37	17.73	12.21	10.56	3.05
	3-NO <sub>2</sub>	18.21±0.66	20.96	17.61	11.07	10.81	6.67
	4-NO <sub>2</sub>	17.70±0.35	20.82	17.10	12.30	10.55	8.39
30	4-OCH <sub>3</sub>	17.81±0.58	22.40	17.21	17.12	9.49	0.46
	4-CH <sub>3</sub>	17.24±0.54	22.28	16.64	18.62	9.16	0.55
	H	17.89±0.67	21.98	17.29	15.29	9.89	I
	4-Cl	18.17±0.34	21.48	17.56	12.92	10.41	2.06
	4-Br	17.86±0.65	21.47	17.26	13.90	10.20	2.13
	3-Cl	17.70±0.41	21.30	17.10	13.88	10.20	2.78
	3-NO <sub>2</sub>	18.18±0.55	20.88	17.58	10.90	10.85	5.68
	4-NO <sub>2</sub>	17.70±0.69	20.74	17.10	12.01	10.61	7.15

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8
20	4-OCH <sub>3</sub>	18.05±0.43	22.27	17.45	15.90	9.76	0.45
	4-CH <sub>3</sub>	17.30±0.46	22.15	16.70	18.00	9.30	0.55
	H	17.68±0.59	21.78	17.08	15.51	9.84	I
	4-Cl	18.00±0.38	21.39	17.40	13.17	10.36	1.93
	4-Br	17.80±0.62	21.37	17.20	13.78	10.22	1.99
	3-Cl	17.44±0.31	21.21	16.84	14.44	10.08	2.61
	3-NO <sub>2</sub>	18.14±0.43	20.82	17.54	10.82	10.87	4.97
	4-NO <sub>2</sub>	17.63±0.52	20.68	17.03	12.05	10.60	6.26
10	4-OCH <sub>3</sub>	18.14±0.62	22.10	17.54	18.07	9.94	0.47
	4-CH <sub>3</sub>	17.33±0.50	22.02	16.73	17.46	9.42	0.54
	H	17.53±0.40	21.66	16.93	15.62	9.82	I
	4-Cl	17.56±0.37	21.30	16.96	14.34	10.10	1.80
	4-Br	17.23±0.39	21.28	16.63	15.34	9.88	1.89
	3-Cl	17.44±0.54	21.15	16.84	14.23	10.12	2.32
	3-NO <sub>2</sub>	17.60±0.31	20.78	17.00	12.49	10.50	4.32
	4-NO <sub>2</sub>	18.11±0.48	20.64	17.51	10.32	10.98	5.44
0	4-OCH <sub>3</sub>	18.93±0.55	22.00	18.33	12.11	10.59	0.45
	4-CH <sub>3</sub>	19.55±0.31	21.76	18.95	9.27	11.21	0.66
	H	19.15±0.38	21.52	18.55	9.80	11.09	I
	4-Cl	18.83±0.59	21.23	18.23	9.92	11.06	1.59
	4-Br	18.79±0.35	21.24	18.19	10.02	11.04	1.63
	3-Cl	18.87±0.54	21.08	18.27	9.28	11.20	2.04
	3-NO <sub>2</sub>	18.35±0.46	20.73	17.75	9.86	11.08	3.64
	4-NO <sub>2</sub>	18.92±0.65	20.53	18.32	7.30	11.63	5.14

E - ккал/моль  
 $\Delta F^{\#}$  - ккал/моль  
 $\Delta H^{\#}$  - ккал/моль

$\Delta S^{\#}$  - ккал/моль·град  
A - 1/сек

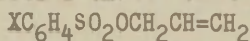
Таблица 4

Корреляция  $\lg k$  с постоянными  $\delta^\circ$  для сольволиза аллилбензолсульфонатов в смесях метанол-вода при 30°C.

Метанол-вода (об'ем.%)	$-\lg k_0$	$\rho^\circ$	$r$	$S$
90	4.11 ± 0.09	1.52 ± 0.22	0.990	0.086
80	3.86 ± 0.08	1.50 ± 0.20	0.991	0.080
70	3.66 ± 0.08	1.47 ± 0.19	0.992	0.073
60	3.47 ± 0.08	1.44 ± 0.19	0.992	0.074
50	3.30 ± 0.07	1.35 ± 0.16	0.993	0.062
40	3.14 ± 0.08	1.27 ± 0.18	0.990	0.070
30	3.01 ± 0.07	1.19 ± 0.17	0.989	0.069
20	2.92 ± 0.08	1.12 ± 0.18	0.987	0.071
10	2.82 ± 0.08	1.04 ± 0.17	0.987	0.067
0	2.72 ± 0.07	0.96 ± 0.16	0.986	0.065

Таблица 5

Значения величин "m" и "n" для сольволиза аллилбензолсульфонатов в смесях метанол-вода при 30°C.



X	m	n
4-OCH <sub>3</sub>	0.40 (90 - 0%)	1.0 (90 - 70%) 1.9 (70 - 0%)
4-CH <sub>3</sub>	0.38 (90 - 0%)	0.97 (90 - 70%) 1.90 (70 - 0%)
H	0.36 (90 - 0%)	0.95 (90 - 70%) 1.80 (70 - 0%)
4-Cl	0.35 (90 - 40%) 0.25 (40 - 0%)	0.95 (90 - 70%) 1.70 (70 - 0%)
3-Cl	0.35 (90 - 50%) 0.23 (50 - 0%)	0.95 (90 - 70%) 1.40 (70 - 0%)
3-NO <sub>2</sub>	0.35 (90 - 70%) 0.24 (70 - 0%)	0.95 (90 - 70%) 1.00 (70 - 0%)
4-NO <sub>2</sub>	0.35 (90 - 70%) 0.23 (70 - 0%)	0.95 (90 - 70%) 1.10 (70 - 0%)

Рис. I

Зависимость величин  $\lg k$  скорости сольволиза замещенных аллилбензол-сульфонатов от мольной доли воды в системе метанол-вода при 30°C.  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  при  $\text{X} = 4\text{-OCH}_3(1), 4\text{-CH}_3(2), \text{H}(3), 4\text{-Cl}(4), 3\text{-Cl}(5), 3\text{-NO}_2(6), 4\text{-NO}_2(7)$ .

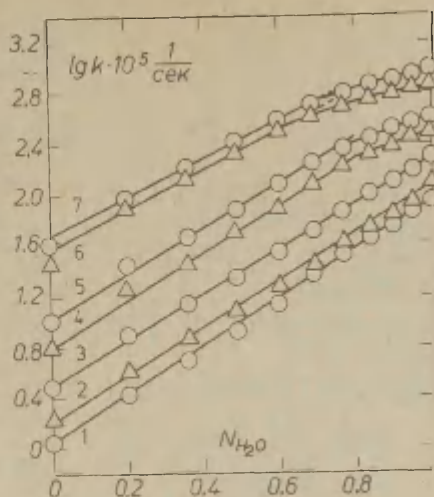


Рис. 2

Зависимость величин  $\lg k$  скорости сольволиза замещенных аллилбензол-сульфонатов от ионизирующей силы растворителей в системе метанол-вода при 30°C.  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  при  $\text{X} = 4\text{-OCH}_3(1), 4\text{-CH}_3(2), \text{H}(3), 4\text{-Cl}(4), 3\text{-Cl}(5), 3\text{-NO}_2(6), 4\text{-NO}_2(7)$ .

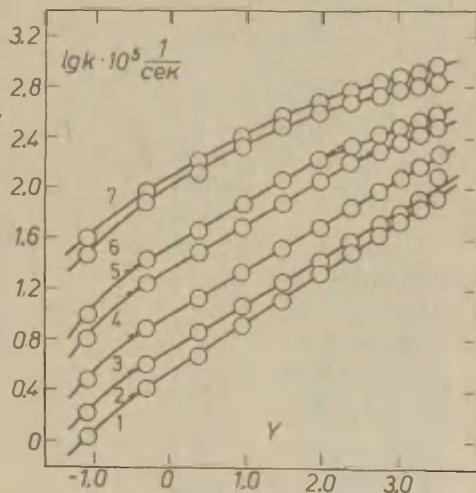


Рис.3

Зависимость величин  $\lg k$  скорости сольволиза замещенных аллилбензол-сульфонатов от  $1/D$  в системе метанол-вода при  $30^{\circ}\text{C}$ .

$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  при  
 $\text{X} = 4\text{-OCH}_3(1), 4\text{-CH}_3(2),$   
 $\text{H}(3), 4\text{-Cl}(4),$   
 $3\text{-Cl}(5), 3\text{-NO}_2(6),$   
 $4\text{-NO}_2(7).$

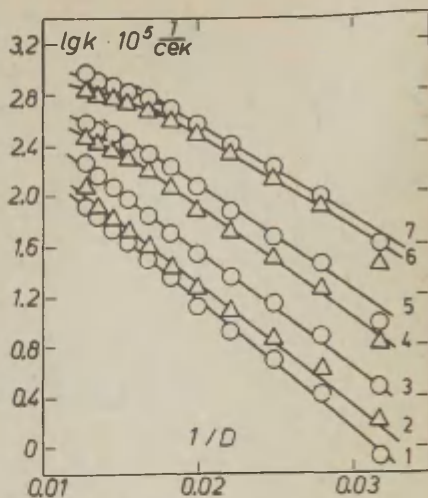


Рис.4

Зависимость ионизирующей силы смесей метанол-вода от мольной доли воды при  $25^{\circ}\text{C}$ .

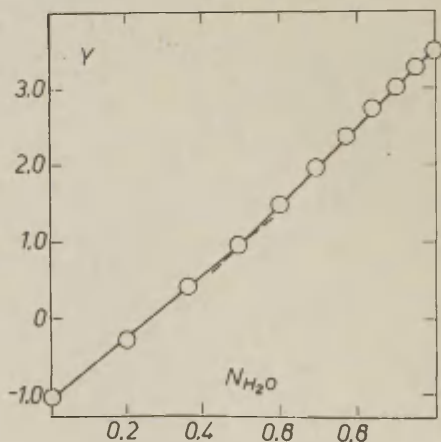


Рис.5

Зависимость  
диэлектрической  
постоянной  
смесей метанол-  
вода от мольной  
доли воды  
при 25°C.

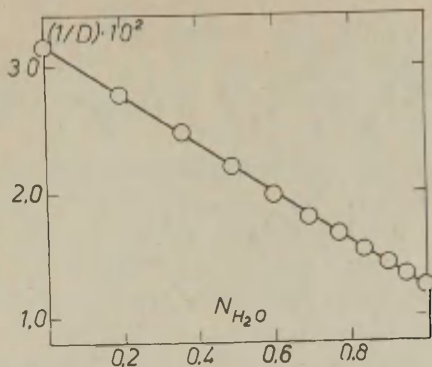
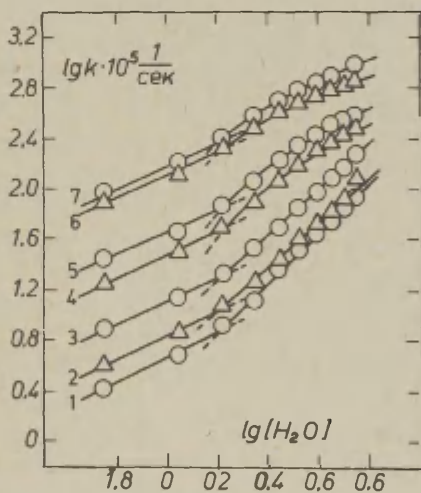


Рис.6

Зависимость  
 $\lg k - \lg [H_2O]$   
для замещенных  
аллилбензолсуль-  
фонатов в системе  
метанол-вода  
при 30°C.  
 $XC_6H_4SO_2OCH_2CH=CH_2$   
при X= 4-OCH<sub>3</sub>(1),  
4-CH<sub>3</sub>(2), H(3),  
4-Cl(4), 3-Cl(5),  
3-NO<sub>2</sub>(6), 4-NO<sub>2</sub>(7).



### Л и т е р а т у р а

1. Р.В.Сендега, Р.В.Визгерт, М.К.Михалевич, Реакц. способ. орг. соедин., 7, №3, 512 (1970).
2. Р.В.Сендега, М.К.Михалевич, Р.В.Визгерт, этот журнал, 7, №3, 636 (1970).
3. Р.В.Сендега, М.К.Михалевич, Р.В.Визгерт, этот журнал, 8, №1, 153 (1971).
4. М.С.Малиновский, О.А.Приб, ЖОХ, 32, 1865 (1962).
5. В.Р.Монцибович, Б.А.Попов, Программирование и стандартные программы для ЭЦВМ "Промінь" и "Промінь-М", Изд., "Наукова думка", 248 (1969).
6. Д.Э.Румшинский, Математическая обработка результатов эксперимента, Изд. "Наука", 35, 108 (1971).
7. А.Н.Корнилов, ЖФХ, 41, 3096 (1967).
8. В.А.Палы, Успехи химии, 30, 1069 (1961).
9. E.Grunwald, S.Winstein, J. Amer. Chem. Soc., 70, 846 (1948).
10. E.Tommila, Acta Chem. Scand., 9, 975 (1955).

Reactions of Unsaturated Esters of Aromatic Sulphonic Acids. XVII. Solvolysis of Allyl Esters of Substituted Benzene Sulphonic Acids in Methanol-Water Mixtures

R.V. Sendega, N.G. Gorbatenko

Chair of General and Inorganic Chemistry,  
Lvov Polytechnical Institute, Lvov

Received April 23, 1973

S u m m a r y

The rate constants of the solvolysis of allyl esters of substituted benzene sulphuric acids of the general formula  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , where  $\text{X}=\text{4-OCH}_3$ ,  $\text{4-CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{4-Cl}$ ,  $\text{4-Br}$ ,  $\text{3-Cl}$ ,  $\text{3-NO}_2$  or  $\text{4-NO}_2$ , at 20, 30 and 40°C in the methanol-water mixtures have been determined. The titrimetric and the conductometric methods were made use of. The thermodynamic activation parameters of the solvolysis have been calculated. From the temperature dependence of the solvolysis rate constants it has been established that the activation energy depends little on the polarity of medium being on the average in the range 17.5-18.5 kcal/mol; the changes in the rate constants are due to changes in the entropy factor. It has been established that the changes in the composition of the methanol-water mixture (from 100% to pure water) have little effect on the solvolysis rate constants for allyl benzene sulphonates.

The dependence of  $\lg k$  on  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  is shown in Figs. 1-3, dependence of  $Y$  and  $1/D$  on  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  is shown in Figs. 4, 5 and the plot of  $\lg k$  vs  $\lg H_2O$  in Fig. 6.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ.  
 XVIII. СОЛЬВОЛИЗ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТОВ  
 В СИСТЕМЕ АЦЕТОН-ВОДА.

Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко

Львовский ордена Ленина политехнический институт  
 Кафедра общей и неорганической химии

Львов, УССР

Поступило 23 апреля 1973 г.

Кондуктометрическим и титриметрическим методами изучена кинетика сольволиза замещенных аллилбензолсульфонатов  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  при  $\text{X} = 4\text{-OCH}_3, 4\text{-CH}_3, \text{H}, 4\text{-Cl}, 4\text{-Br}, 3\text{-Cl}, 3\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2$  в системе ацетон-вода при 20, 30 и 40°C и рассчитаны термодинамические параметры активации реакции сольволиза -  $E, \Delta F^\ddagger, \Delta H^\ddagger, \Delta S^\ddagger, \lg A$ . Показано, что энергия активации мало зависит от состава смесей ацетон-вода. Изменения в константах скоростей обусловлено изменениями энтропийного фактора. Установлено отсутствие линейной зависимости в координатах  $\lg k$  и  $N_{\text{H}_2\text{O}}, 1/D$  и  $\chi$ . Показано, что величина  $\rho$  уменьшается с увеличением полярности смесей ацетон-вода. Влияние заместителей подчиняется общим закономерностям, однако доля влияния каждого из заместителей существенно зависит от полярности смеси - чем выше значение  $\sigma^\circ$  заместителя тем более он чувствителен к изменению полярности смеси.

Влияние природы и состава растворителей на скорость и механизм реакций замещенных аллилбензолсульфонатов рассмотрено нами в работах [1,2]. Показано, что влияние чистых спиртов на скорость реакции определяется не только их полярностью, но и специфической сольватацией, заключающейся в проявлении электрофильного катализа.

В развитие этих работ представлялось интересным изучить влияние ацетон-водных растворов на скорость и механизм реакций аллилбензолсульфонатов. В качестве объектов исследования были избраны аллиловые эфиры замещенной бензолсульфокислоты  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  при  $\text{X} = 4\text{-OCH}_3, 4\text{-CH}_3, \text{H}, 4\text{-Cl}, 4\text{-Br}, 3\text{-Cl}, 3\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2$ .

Результаты кинетических исследований представлены в табл. I-5 и рис. I-6.

### Экспериментальная часть

Аллиловые эфиры замещенной бензолсульфокислоты получены по методике [3]. Кинетические исследования производились титриметрическим и кондуктометрическим методами, как описано в [4], с той лишь разницей, что в случае титриметрического метода торможение реакции производили выливанием пробы в охлажденный раствор сухого ацетона. Вся мерная посуда была проградуирована на указанные температуры с введением соответствующих поправок /с учетом расширения ацетон-водных растворов/. Расчет констант скоростей, термодинамических параметров активации и корреляционных коэффициентов производился по известным уравнениям на ЭПМ "Промінь - 2", как показано в [4]. Величины "m" и "n" рассчитаны соответственно по уравнению Уинштейна-Гринвальда [5] и Томмела [6] представлены в табл. 5 и рис. 3,4.

### Результаты кинетических измерений

Константы скоростей сольволиза замещенных аллилбензолсульфонатов в системе ацетон-вода увеличиваются с увеличением содержания воды в смеси /табл. I /, однако не наблюдается линейной зависимости  $\lg k$  по  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  /рис. I /, 1/D

Таблица I

Сольволиз замещенных аллилбензолсульфонатов в системе  
ацетон-вода.  $C_6H_4SO_2OCH_2CH=CH_2$ .

Ацетон- вода /об. %/	X	$k \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$		
		20°	30°	40°
I	2	3	4	5
90	4-OCH <sub>3</sub>	0.0291 $\pm$ 0.0005	0.0832 $\pm$ 0.0013	0.219 $\pm$ 0.004
	4-CH <sub>3</sub>	0.0391 $\pm$ 0.0008	0.116 $\pm$ 0.002	0.314 $\pm$ 0.005
	H	0.0760 $\pm$ 0.0012	0.229 $\pm$ 0.003	0.631 $\pm$ 0.008
	4-Cl	0.225 $\pm$ 0.007	0.661 $\pm$ 0.010	1.77 $\pm$ 0.03
	4-Br	0.242 $\pm$ 0.006	0.688 $\pm$ 0.023	1.80 $\pm$ 0.07
	3-Cl	0.323 $\pm$ 0.005	0.955 $\pm$ 0.037	2.57 $\pm$ 0.13
	3-NO <sub>2</sub>	1.25 $\pm$ 0.03	3.67 $\pm$ 0.08	10.2 $\pm$ 0.2
	4-NO <sub>2</sub>	2.15 $\pm$ 0.05	6.34 $\pm$ 0.09	16.9 $\pm$ 0.3
80	4-OCH <sub>3</sub>	0.118 $\pm$ 0.003	0.334 $\pm$ 0.006	0.868 $\pm$ 0.017
	4-CH <sub>3</sub>	0.144 $\pm$ 0.006	0.430 $\pm$ 0.009	1.17 $\pm$ 0.03
	H	0.279 $\pm$ 0.005	0.813 $\pm$ 0.021	2.17 $\pm$ 0.04
	4-Cl	0.742 $\pm$ 0.004	2.19 $\pm$ 0.05	5.86 $\pm$ 0.07
	4-Br	0.754 $\pm$ 0.008	2.24 $\pm$ 0.05	6.03 $\pm$ 0.16
	3-Cl	1.22 $\pm$ 0.03	3.49 $\pm$ 0.09	9.12 $\pm$ 0.18
	3-NO <sub>2</sub>	4.34 $\pm$ 0.05	12.6 $\pm$ 0.2	33.5 $\pm$ 0.6
	4-NO <sub>2</sub>	6.81 $\pm$ 0.07	20.0 $\pm$ 0.3	53.7 $\pm$ 0.7
70	4-OCH <sub>3</sub>	0.284 $\pm$ 0.007	0.841 $\pm$ 0.017	2.26 $\pm$ 0.09
	4-CH <sub>3</sub>	0.395 $\pm$ 0.005	1.11 $\pm$ 0.03	2.88 $\pm$ 0.07
	H	0.827 $\pm$ 0.004	2.24 $\pm$ 0.08	5.80 $\pm$ 0.08
	4-Cl	1.91 $\pm$ 0.06	5.49 $\pm$ 0.17	14.5 $\pm$ 0.2
	4-Br	1.97 $\pm$ 0.03	5.62 $\pm$ 0.13	14.8 $\pm$ 0.3
	3-Cl	3.09 $\pm$ 0.04	8.32 $\pm$ 0.23	21.4 $\pm$ 0.4
	3-NO <sub>2</sub>	9.84 $\pm$ 0.23	28.2 $\pm$ 0.4	74.1 $\pm$ 0.9
	4-NO <sub>2</sub>	17.1 $\pm$ 0.4	45.7 $\pm$ 0.8	117. $\pm$ 2

Продолжение таблицы I

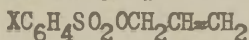
I	2	3	4	5
60	4-OCH <sub>3</sub>	0.637±0.008	1.87±0.06	4.98±0.15
	4-CH <sub>3</sub>	0.941±0.012	2.79±0.07	7.54±0.13
	H	1.73 ±0.04	4.90±0.12	13.2 ±0.4
	4-Cl	3.99 ±0.15	11.7 ±0.2	31.6 ±0.5
	4-Br	4.19 ±0.06	12.2 ±0.2	32.4 ±0.5
	3-Cl	5.71 ±0.08	16.6 ±0.3	46.0 ±0.8
	3-NO <sub>2</sub>	18.9 ±0.7	54.9 ±0.6	146 ±3
	4-NO <sub>2</sub>	29.1 ±0.8	84.1 ±0.9	221 ±4
50	4-OCH <sub>3</sub>	1.25 ±0.03	3.53±0.07	9.21±0.11
	4-CH <sub>3</sub>	1.85 ±0.04	5.26±0.09	13.6 ±0.2
	H	3.16 ±0.03	8.91±0.13	23.1 ±0.3
	4-Cl	7.85 ±0.07	22.1 ±0.3	57.6 ±0.6
	4-Br	8.14 ±0.05	22.9 ±0.4	58.9 ±0.6
	3-Cl	12.1 ±0.6	33.1 ±0.6	83.2 ±0.9
	3-NO <sub>2</sub>	32.3 ±0.4	91.2 ±0.9	234 ±6
	4-NO <sub>2</sub>	46.1 ±0.5	132 ±3	347 ±8
40	4-OCH <sub>3</sub>	2.82 ±0.04	8.12±0.08	21.5 ±0.6
	4-CH <sub>3</sub>	3.53 ±0.05	9.96±0.22	25.9 ±0.8
	H	6.20 ±0.08	17.6 ±0.6	45.7 ±0.5
	4-Cl	14.0 ±0.3	40.7 ±0.7	108 ±2
	4-Br	15.1 ±0.3	42.7 ±0.8	110 ±3
	3-Cl	21.7 ±0.4	60.3 ±0.9	155 ±5
	3-NO <sub>2</sub>	54.8 ±0.6	158 ±3	417 ±9
	4-NO <sub>2</sub>	81.9 ±0.9	233 ±4	603 ±8
30	4-OCH <sub>3</sub>	6.05 ±0.25	17.5 ±0.4	46.3 ±0.8
	4-CH <sub>3</sub>	8.14 ±0.12	22.5 ±0.3	57.0 ±1.5
	H	10.8 ±0.3	31.6 ±0.7	85.1 ±1.5
	4-Cl	24.4 ±0.9	68.6 ±1.8	177 ±5
	4-Br	25.3 ±0.7	70.8 ±2.9	182 ±5
	3-Cl	33.8 ±1.4	97.7 ±2.4	257 ±8
	3-NO <sub>2</sub>	87.1 ±1.6	251 ±8	661 ±15
	4-NO <sub>2</sub>	128 ±4	355 ±9	933 ±18

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5
20	4-OCH <sub>3</sub>	11.7 ± 0.3	34.2 ± 0.5	91.6 ± 0.8
	4-CH <sub>3</sub>	15.3 ± 0.3	43.9 ± 0.8	116. ± 2
	H	22.0 ± 0.3	64.6 ± 0.7	174 ± 3
	4-Cl	45.5 ± 0.5	129 ± 3	331 ± 4
	4-Br	47.2 ± 1.6	132 ± 4	339 ± 6
	3-Cl	65.3 ± 1.9	186 ± 5	488 ± 5
	3-NO <sub>2</sub>	137 ± 3	389 ± 6	1002 ± 27
	4-NO <sub>2</sub>	183 ± 5	525 ± 13	1380 ± 43
10	4-OCH <sub>3</sub>	18.8 ± 0.4	54.1 ± 1.6	142 ± 4
	4-CH <sub>3</sub>	23.9 ± 0.6	70.3 ± 1.4	190 ± 4
	H	38.2 ± 1.6	109 ± 4	287 ± 6
	4-Cl	65.1 ± 3.4	190 ± 4	513 ± 12
	4-Br	69.1 ± 2.4	199 ± 3	525 ± 23
	3-Cl	101 ± 3	282 ± 5	724 ± 29
	3-NO <sub>2</sub>	182 ± 5	525 ± 11	1380 ± 57
	4-NO <sub>2</sub>	240 ± 6	708 ± 16	1905 ± 44

Таблица 2

Влияние чистых растворителей на скорость сольволиза  
замещенных аллилбензолсульфонатов при 30°C.

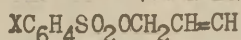


X	Вода [4]		Ацетон*		$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}}}$	$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{CH}_3\text{OH}}}$
	$\kappa \cdot 10^4$	l/сек	$\kappa \cdot 10^6$	l/сек		
4-OCH <sub>3</sub>	8.51		0.122		6974	78
4-CH <sub>3</sub>	12.59		0.182		6917	75
H	19.02		0.355		5360	63
4-Cl	30.30		1.12		2700	46
4-Br	30.92		1.20		2576	46
3-Cl	38.90		1.62		2400	40
3-NO <sub>2</sub>	69.18		7.76		891	24
4-NO <sub>2</sub>	97.72		15.49		630	24

\* экстраполированная величина

Таблица 3

Термодинамические параметры активации  
 сольволиза замещенных аллилбензолсуль-  
 фонатов в системе ацетон-вода при 30°C.



Ацетон- вода об. %	X	E	$\Delta F^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$-\Delta S^\ddagger$	$\lg A$	$k_H/k_X$
I	2	3	4	5	6	7	8
90	4-OCH <sub>3</sub>	18.38 $\pm$ 0.37	26.17	17.78	27.69	7.18	0.36
	4-CH <sub>3</sub>	18.97 $\pm$ 0.52	25.97	18.37	25.08	7.75	0.52
	H	19.28 $\pm$ 0.45	25.05	18.68	23.01	8.27	I
	4-Cl	18.78 $\pm$ 0.56	24.92	18.18	22.25	8.37	2.89
	4-Br	18.28 $\pm$ 0.38	24.90	17.68	23.85	8.02	2.92
	3-Cl	18.89 $\pm$ 0.58	24.70	18.29	21.18	8.60	4.12
	3-NO <sub>2</sub>	19.13 $\pm$ 0.39	23.87	18.53	17.62	9.38	16.02
	4-NO <sub>2</sub>	18.81 $\pm$ 0.66	23.56	18.21	17.67	9.37	27.70
80	4-OCH <sub>3</sub>	18.17 $\pm$ 0.44	25.33	17.57	25.62	7.63	0.41
	4-CH <sub>3</sub>	19.08 $\pm$ 0.54	25.18	18.48	22.13	8.40	0.53
	H	18.68 $\pm$ 0.46	24.80	18.08	22.18	8.39	I
	4-Cl	18.81 $\pm$ 0.68	24.29	18.21	19.75	8.92	2.70
	4-Br	18.93 $\pm$ 0.68	24.19	18.33	19.34	9.01	2.76
	3-Cl	18.32 $\pm$ 0.55	23.92	17.72	20.48	8.76	4.29
	3-NO <sub>2</sub>	18.61 $\pm$ 0.43	23.15	18.01	16.96	9.53	15.48
	4-NO <sub>2</sub>	18.81 $\pm$ 0.37	22.87	18.21	15.40	9.87	24.55
70	4-OCH <sub>3</sub>	18.89 $\pm$ 0.65	24.78	18.29	21.42	8.55	0.38
	4-CH <sub>3</sub>	18.09 $\pm$ 0.32	24.61	17.49	23.49	8.10	0.50
	H	17.75 $\pm$ 0.44	24.19	17.15	23.45	8.15	I
	4-Cl	18.41 $\pm$ 0.42	23.65	17.81	19.29	9.02	2.45
	4-Br	18.36 $\pm$ 0.32	23.63	17.76	19.39	8.99	2.51
	3-Cl	17.62 $\pm$ 0.39	23.40	17.02	21.05	8.63	3.72
	3-NO <sub>2</sub>	18.39 $\pm$ 0.41	22.76	17.79	16.09	9.72	12.66
	4-NO <sub>2</sub>	17.55 $\pm$ 0.58	22.37	16.95	17.90	9.32	20.42

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8
60	4-OCH <sub>3</sub>	18.73 <sup>±</sup> 0.67	24.30	18.13	20.37	8.78	0.38
	4-CH <sub>3</sub>	18.95 <sup>±</sup> 0.54	24.05	18.35	18.83	9.12	0.57
	H	18.50 <sup>±</sup> 0.35	23.72	17.90	19.20	9.04	I
	4-Cl	18.84 <sup>±</sup> 0.49	23.18	18.24	16.30	9.67	2.40
	4-Br	18.62 <sup>±</sup> 0.44	23.17	18.02	17.00	9.52	2.48
	3-Cl	19.02 <sup>±</sup> 0.50	22.99	18.42	15.08	9.94	3.39
	3-NO <sub>2</sub>	18.59 <sup>±</sup> 0.39	22.26	17.99	14.09	10.15	11.22
	4-NO <sub>2</sub>	18.47 <sup>±</sup> 0.62	22.00	17.87	13.65	10.25	17.17
50	4-OCH <sub>3</sub>	18.19 <sup>±</sup> 0.30	23.92	17.59	20.88	8.67	0.40
	4-CH <sub>3</sub>	18.19 <sup>±</sup> 0.61	23.68	17.59	20.10	8.84	0.59
	H	18.12 <sup>±</sup> 0.42	23.36	17.52	19.28	9.02	I
	4-Cl	18.14 <sup>±</sup> 0.33	22.80	17.54	17.38	9.43	2.48
	4-Br	18.02 <sup>±</sup> 0.58	22.79	17.42	17.72	9.36	2.57
	3-Cl	17.52 <sup>±</sup> 0.41	22.57	16.92	18.64	9.16	3.72
	3-NO <sub>2</sub>	18.04 <sup>±</sup> 0.62	21.96	17.44	14.91	9.97	10.24
	4-NO <sub>2</sub>	18.38 <sup>±</sup> 0.39	21.73	17.78	13.05	10.38	14.79
40	4-OCH <sub>3</sub>	18.49 <sup>±</sup> 0.41	23.41	17.89	18.23	9.25	0.46
	4-CH <sub>3</sub>	18.14 <sup>±</sup> 0.39	23.29	17.54	18.99	9.08	0.57
	H	18.19 <sup>±</sup> 0.47	22.96	17.59	17.68	9.37	I
	4-Cl	18.61 <sup>±</sup> 0.55	22.44	18.01	14.64	10.03	2.32
	4-Br	18.02 <sup>±</sup> 0.60	22.41	17.42	16.49	9.63	2.43
	3-Cl	17.91 <sup>±</sup> 0.31	22.20	17.31	16.16	9.70	3.43
	3-NO <sub>2</sub>	18.48 <sup>±</sup> 0.64	21.62	17.88	12.36	10.53	9.02
	4-NO <sub>2</sub>	18.47 <sup>±</sup> 0.59	21.69	17.87	12.63	10.47	12.29
30	4-OCH <sub>3</sub>	18.52 <sup>±</sup> 0.57	22.95	17.92	16.60	9.61	0.55
	4-CH <sub>3</sub>	17.73 <sup>±</sup> 0.56	22.80	17.13	18.73	9.14	0.71
	H	18.81 <sup>±</sup> 0.38	22.60	18.21	14.48	10.07	I
	4-Cl	18.03 <sup>±</sup> 0.48	22.13	17.43	15.51	9.84	2.17
	4-Br	17.96 <sup>±</sup> 0.39	22.11	17.36	15.69	9.81	2.24
	3-Cl	18.48 <sup>±</sup> 0.65	21.91	17.88	13.31	10.32	3.09
	3-NO <sub>2</sub>	18.45 <sup>±</sup> 0.57	21.34	17.85	11.54	10.71	7.94
	4-NO <sub>2</sub>	18.08 <sup>±</sup> 0.35	21.14	17.48	12.09	10.59	11.22

I	2	3	4	5	6	7	8
20	4-OCH <sub>3</sub>	18.71 <sup>±</sup> 0.36	22.55	18.11	14.66	10.03	0.53
	4-CH <sub>3</sub>	18.52 <sup>±</sup> 0.34	22.40	17.92	14.71	10.00	0.68
	H	18.82 <sup>±</sup> 0.41	22.16	18.22	13.01	10.39	I
	4-Cl	18.07 <sup>±</sup> 0.69	21.75	17.47	14.13	10.14	2.00
	4-Br	17.94 <sup>±</sup> 0.38	21.73	17.34	14.50	10.06	2.04
	3-Cl	18.31 <sup>±</sup> 0.42	21.53	17.71	12.61	10.48	2.89
	3-NO <sub>2</sub>	18.08 <sup>±</sup> 0.62	21.08	17.48	11.90	10.63	6.03
	4-NO <sub>2</sub>	18.38 <sup>±</sup> 0.39	20.91	17.78	10.33	10.98	8.13
10	4-OCH <sub>3</sub>	18.43 <sup>±</sup> 0.61	22.27	17.83	14.65	10.03	0.49
	4-CH <sub>3</sub>	18.91 <sup>±</sup> 0.29	22.11	18.31	12.56	10.49	0.64
	H	18.38 <sup>±</sup> 0.55	21.84	17.78	13.42	10.30	I
	4-Cl	18.80 <sup>±</sup> 0.34	21.51	18.20	10.94	10.84	1.74
	4-Br	18.46 <sup>±</sup> 0.59	21.48	17.86	11.96	10.62	1.82
	3-Cl	17.97 <sup>±</sup> 0.45	21.28	17.37	12.90	10.41	2.57
	3-NO <sub>2</sub>	18.43 <sup>±</sup> 0.54	20.90	17.83	10.14	11.02	4.79
	4-NO <sub>2</sub>	18.84 <sup>±</sup> 0.48	20.72	18.24	8.19	11.44	6.47

/рис. 2/ и  $\gamma$  [5] /рис.3/ в противоположность тому, как это имело место в системе метанол-вода [4]. Следовательно, в случае бинарных смесей полярного апротонного растворителя /ацетон/ с электрофильным/вода/, скорость сольволиза аллилбензолсульфонатов зависит как от диэлектрических эффектов среды, так и специфической сольватации субстрата растворителем. Можно было предположить, что отсутствие линейной зависимости  $\lg k$  по  $\gamma$ ,  $1/D$  и  $N_{H_2O}$  связано с процессами структурообразования в растворах, однако, такое допущение находится в противоречии с тем фактом, что графическая зависимость  $1/D$  по  $N_{H_2O}$  имеет строго линейный характер /рис. 6/, а зависимость  $\gamma$  по  $N_{H_2O}$  /рис.5/ имеет излом в области между  $N_{H_2O} \sim 0.63-0.73$ , в то время как в координатах  $\lg k$  по  $N_{H_2O}$  и  $\gamma$  отклонение от линейности наблюдается в области  $N_{H_2O} \sim 0.8-0.9$  и зависит от природы заместителя в бензолсульфокислоте.

Рис. 1

Зависимость величин  $\lg k$  скорости сольволиза замещенных аллилбензолсульфонатов от мольной доли воды в смесях ацетон-вода при 30°C.

$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$   
 при  $\text{X} = 4\text{-OCH}_3 / 1/$ ,  
 $4\text{-CH}_3 / 2/$ ,  $\text{H} / 3/$ ,  
 $4\text{-Cl} / 4/$ ,  $3\text{-Cl} / 5/$ ,  
 $3\text{-NO}_2 / 6/$ ,  
 $4\text{-NO}_2 / 7/$ .

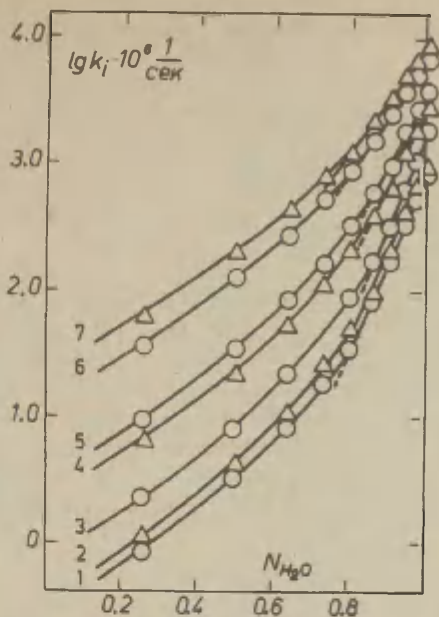


Рис. 2

Зависимость величин  $\lg k$  скорости сольволиза замещенных аллилбензолсульфонатов в системе ацетон-вода от диэлектрической постоянной среды при 30°C.

$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$   
 при  $\text{X} = 4\text{-OCH}_3 / 1/$ ,  
 $4\text{-CH}_3 / 2/$ ,  $\text{H} / 3/$ ,  
 $4\text{-Cl} / 4/$ ,  $3\text{-Cl} / 5/$ ,  
 $3\text{-NO}_2 / 6/$ ,  
 $4\text{-NO}_2 / 7/$ .

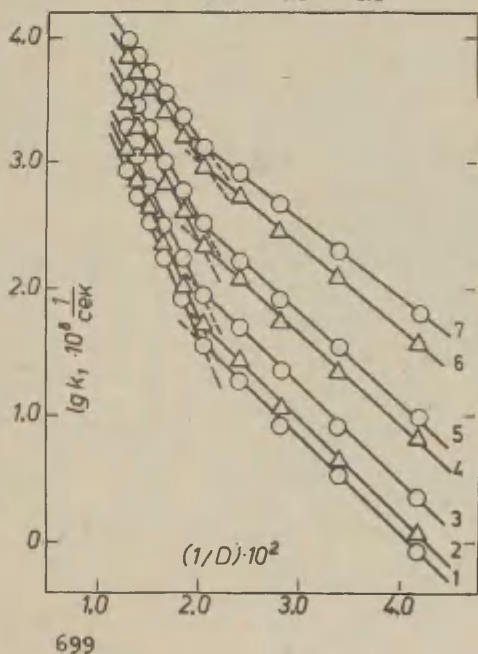
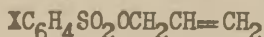


Рис. 3

Зависимость величин  $\lg k$  скорости сольволиза замещенных аллилбензолсульфонатов в системе ацетон-вода от ионизирующей силы растворов при 30°C.



при X = 4-OCH<sub>3</sub>/1/,

4-CH<sub>3</sub>/2/, H/3/,

4-Cl/4/, 3-Cl/5/,

3-NO<sub>2</sub>/6/,

4-NO<sub>2</sub>/7/.

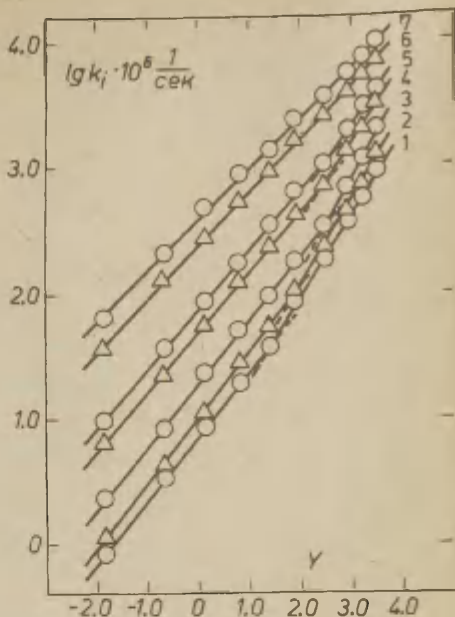
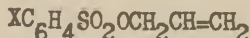


Рис. 4

Зависимость  $\lg k - \lg [\text{H}_2\text{O}]$  для замещенных аллилбензолсульфонатов в системе ацетон-вода при 30°C.



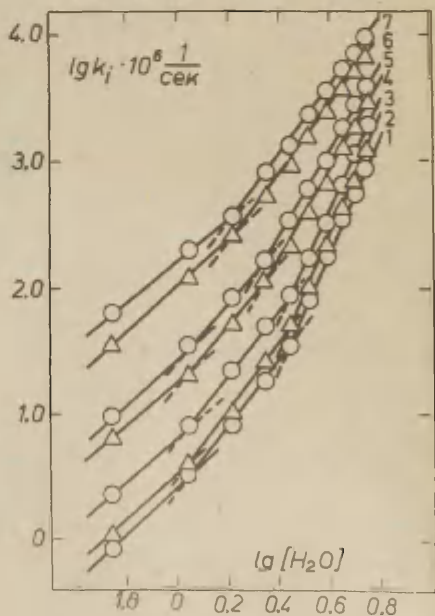
при X = 4-OCH<sub>3</sub>/1/,

4-CH<sub>3</sub>/2/, H/3/,

4-Cl/4/, 3-Cl/5/,

3-NO<sub>2</sub>/6/,

4-NO<sub>2</sub>/7/.



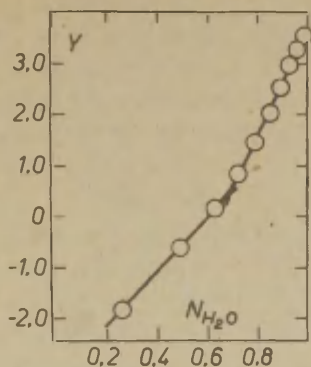


Рис. 5  
Зависимость ионизирующей силы смесей ацетон-вода от мольной доли воды при 25°C.

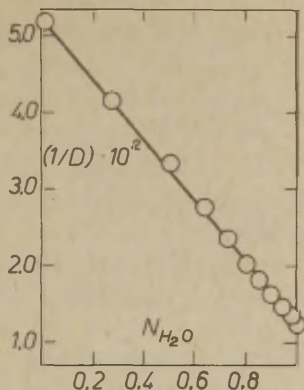
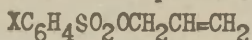


Рис. 6  
Зависимость диэлектрической постоянной смесей ацетон-вода от мольной доли воды при 25°C.

Таблица 4  
Корреляция  $\lg k_0$  по  $\sigma^\circ$  для сольволиза аллилбензолсульфонатов в системе ацетон-вода при 30°C.

Ацетон- вода /об. %/	$-\lg k_0$	$\rho^\circ$	$r$	$S$
90	5.64 $\pm$ 0.06	1.83 $\pm$ 0.13	0.998	0.051
80	5.09 $\pm$ 0.04	1.76 $\pm$ 0.08	0.999	0.034
70	4.65 $\pm$ 0.05	1.69 $\pm$ 0.12	0.998	0.046
60	4.31 $\pm$ 0.06	1.59 $\pm$ 0.14	0.996	0.055
50	4.05 $\pm$ 0.07	1.52 $\pm$ 0.16	0.995	0.063
40	3.75 $\pm$ 0.04	1.44 $\pm$ 0.10	0.997	0.041
30	3.50 $\pm$ 0.03	1.29 $\pm$ 0.07	0.999	0.028
20	3.19 $\pm$ 0.04	1.16 $\pm$ 0.10	0.996	0.040
10	2.96 $\pm$ 0.05	1.07 $\pm$ 0.13	0.993	0.050
0	2.72 $\pm$ 0.07	0.96 $\pm$ 0.16	0.986	0.065

Таблица 5  
Значения величин "m" и "n"  
для сольволиза замещенных  
аллилбензолсульфонатов в систе-  
ме ацетон-вода при 30°C.



X	m	n
4-OCH <sub>3</sub>	0.50 /90-50%/	2.0 /90-80%/
	0.69 /50- %/	2.1 /80-50%/
4-CH <sub>3</sub>	0.52 /90-40%/	4.6 /50- %/
	0.69 /40- %/	1.9 /90-80%/
		2.8 /80-50%/
H		4.6 /50- %/
	0.49 /90-30%/	1.8 /90-80%/
	0.69 /30- %/	2.6 /80-50%/
4-Cl		4.4 /50- %/
	0.23 /90-30%/	1.7 /90-80%/
	0.65 /30- %/	2.4 /80-60%/
3-Cl		3.6 /60- %/
	0.23 /90-30%/	1.8 /90-80%/
	0.59 /30- %/	2.3 /80-60%/
3-NO <sub>2</sub>		3.4 /60- %/
	0.42 /90- %/	2.0 /90-70%/
		2.6 /70- %/
4-NO <sub>2</sub>	0.41 /90- %/	1.6 /90-70%/
		2.7 /70- %/

Зависимость  $\lg k$   
по  $\gamma$  для замести-  
телей 3-NO<sub>2</sub> и  
4-NO<sub>2</sub> имеет ли-  
нейный характер.

Как следует  
из табл. 2, ско-  
рость сольволиза  
аллилбензолсуль-  
фонатов сущест-  
венно зависит от  
природы раство-  
рителя. Так, ве-  
личина соотноше-  
ния  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}}$   
во много раз  
больше, чем та-  
кова для соотно-  
шения  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{CH}_3\text{OH}}$   
и повидимому  
связана не с ди-  
электрическими  
эффектами среды,  
а с их способно-  
стью к специфи-  
ческому взаимо-  
действию с суб-  
стратом, посколь-

ку изменение величины D при переходе от ацетона и метанола  
к воде соответственно равно 20-78 и 32-78, а изменения в  
константах скоростей /в зависимости от заместителей/ 630 -  
7000 и 24-78 раз соответственно. Таким образом, изменение  
интенсивности влияния специфической сольватации в случае  
метанола в системе метанол-вода влияет значительно больше  
на константу скорости, чем таково для воды в системе ацетон-  
вода. Повидимому, можно предположить, что в системе метанол-

вода, ответственным за скорость сольволиза является сольватационный эффект, а в системе ацетон-вода как сольватационный, так и диэлектрический эффекты.

Исследуя влияние растворителей на скорость сольволитических реакций аллильных хлорпроизводных, Де-Вульф и Янг [7] суммировали, что изменение скорости сольволиза с изменением ионизирующей способности растворителя измеряется посредством параметра " $m$ " уравнения Уинштейна - Гринвальда [5]. В случае  $S_N2$  механизма значение " $m$ " не больше 0.4, тогда как при механизме  $S_N1$  " $m$ " близко к единице. Для реакций, имеющих промежуточный механизм, значения " $m$ " изменяются в этих границах. Значения величины " $m$ " при сольволизе аллилбензолсульфонатов в системе ацетон-вода в зависимости от заместителей и полярности среды изменяется от 0.23 до 0.69. Исходя из сказанного выше, в системе ацетон-вода мы вправе ожидать постепенного перехода механизма сольволиза от подобного  $S_N2$  до типичного  $S_N1$  в чистой воде.

Влияние заместителей в бензолсульфокислоте на реакционную способность аллиловых эфиров подчиняется общим закономерностям, однако, величина их влияния существенно зависит от полярности смесей ацетон-вода /табл.4/. Величина  $\rho^\circ$ , полученная корреляцией  $\lg k$  по  $\sigma^\circ$  по уравнению Гаммета - Тафта, уменьшается с увеличением полярности смесей ацетон-вода от +1.83 для 90% р-ра до +0.96 в чистой воде. Следует указать, что, хотя закономерность во влиянии заместителей в системах ацетона и метанола с водой одна и та же, однако, чувствительность аллилбензолсульфонатов к влиянию заместителей в системе ацетон-вода всегда выше, нежели в системе метанол-вода [4].

Из температурной зависимости констант скоростей сольволиза следует, что в изученном интервале температур наблюдается подчинение данной реакции уравнению Аррениуса /коэффициент корреляции линейной зависимости в координатах  $\lg k - 1/T$  имеет значения 0.990-0.999/. По данным кинетических измерений и из параметров уравнений Аррениуса были рассчитаны значения активационных параметров - свобод-

ной энергии  $\Delta F^*$ , энтальпии  $\Delta H^*$  и энтропии  $\Delta S^*$  активаций. Численные значения этих параметров приведены в табл. 3. Как следует из табл. 2,3, что, несмотря на изменение удельной константы скорости с изменением состава растворителя от 630 до 7000 раз, энергия активации в изученных примерах изменяется лишь незначительно и в среднем составляет 18.5-19.5 ккал/моль. Изменения в константах скоростей обусловлены увеличением энтропийного фактора на 2-3 порядка в зависимости от заместителей в бензолсульфокислоте.

Таким образом, изменение энергии активации в малой степени зависит от изменения полярности смесей метанол-вода /17.5-18.5 ккал/моль/ [4] и ацетон-вода/18.5-19.5 ккал/моль/. Повидимому, постоянство энергии активации при сольволизе аллилбензолсульфонатов в бинарном растворителе является результатом специфики их механизма и зависит не от соотношения компонентов в бинарном растворителе, а только от их природы. Взаимосвязь между константой скорости реакции и другими термодинамическими параметрами реакции сольволиза, а также механизм сольволиза в системе ацетон-вода будет рассмотрено особо.

### Л и т е р а т у р а

1. R.V. Vizgert, R.V. Sendeha, Thesis IV Simposium on Organic Sulphur, Venezia (Italy), June, 1970
2. Р.В.Сендега, Р.В.Визгер, М.К.Михалевич, этот журнал, 7, № 3, 512 /1970/
3. М.С.Малиновский, О.А.Приб. ЖОХ, 32, 1865 /1962/
4. Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко, этот выпуск, стр. 69I, сооб. ХУП.
5. S. Winstein, E. Grundwald, H.S. Jones, J. Am. Chem. Soc., 73, 2700 /1951/
6. E. Tommila, Acta Chem. Scand., 9, 975 /1955/
7. R. H. De Wolfe, W. G. Young, Chem. Rev. 56, 790 /1956/

Reactions of Unsaturated Esters of Aromatic Sulphonic Acids. XVIII. Solvolysis of Substituted Allyl Benzene Sulphonates in Aqueous Acetone

R. V. Sendega, N.G. Gorbatenko

Chair of General and Inorganic Chemistry, Lvov Polytechnical Institute, Lvov

Received April 23, 1973

S u m m a r y

The kinetics of solvolysis of substituted allyl benzene sulphonates,  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , in which  $\text{X}=\text{4-OCH}_3$ ,  $\text{4-CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{4-Cl}$ ,  $\text{4-Br}$ ,  $\text{3-Cl}$ ,  $\text{3-NO}_2$ ,  $\text{4-NO}_2$ , in aqueous acetone at 20, 30, and 40°C were investigated conductometrically and titrimetrically. The activation parameters for solvolysis,  $E$ ,  $\Delta F^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\text{IgA}$ , were calculated. From the temperature dependence of the solvolysis rate constants the validity of the Arrhenius equation for the reactions temperatures studied can be seen (correlation coefficient for the plot of  $\text{lgk}$  vs.  $1/T$  equals to 0.990-0.999).

In spite of changes in specific rate constants due to changes in the solvent composition the changes in activation energy were found to be negligible. Thus, the average value of activation energy maintained the range of 18.5-19,5 kcal/mol.

The changes in the rate constant values were found to result from the increase of the activation entropy by 2 to 3 powers, dependent on the substituent in benzene sulphonic acid.

No linear correlation between  $\text{lgk}$  and  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  nor  $1/D$  and  $Y$  could be observed (see Figs.1-3). The plot of  $\text{lgk}$  vs.  $\text{lg}[\text{H}_2\text{O}]$  is presented in Fig.4, that of  $1/D$  and  $Y$  vs.  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  in Figs. 5 and 6.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ.  
XIX. СООТНОШЕНИЕ ПРОДУКТОВ И МЕХАНИЗМ СОЛЬВОЛИЗА  
ЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТОВ В СИСТЕМЕ  
МЕТАНОЛ-ВОДА.

Н.Г.Горбатенко, Р.В.Сендега

Львовский ордена Ленина политехнический институт  
Кафедра общей и неорганической химии

Львов, УССР

Поступило 23 апреля 1973 г.

Исходя из принципа парциальной линейности показано, что аллиловые эфиры  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  при  $\text{X} = \text{H}$ ,  $4\text{-OCH}_3$ ,  $4\text{-CH}_3$  в системе метанол-вода взаимодействуют с обоими компонентами смеси по единому однородному механизму. У эфиров, содержащих электроноакцепторные заместители, механизм однородного взаимодействия не имеет места. С помощью хроматографического анализа продуктов реакции в системе метанол-вода установлено, что во всем интервале изменения мольной доли компонентов в смеси наблюдается преимущественное образование продукта алкоголиза - метилаллилового эфира ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$ ). Зависимость между мольными долями образования метилаллилового эфира (продукта алкоголиза) и метанола в смеси указывает как на предпочтительную сольватацию, так и предпочтительное взаимодействие аллилбензолсульфонатов со спиртовой составляющей системы метанол-вода.

В настоящее время общепринято, что классические механизмы  $S_N1$  и  $S_N2$  Хьюза и Ингольда являются крайними случаями в общей системе сольволитических превращений. Дальнейшее развитие и модификация первоначальных гипотез и предположений привели к значительным успехам в области кинетики и механизмов нуклеофильного замещения, благодаря обширным исследованиям сольволитических реакций и интерпретации полученных результатов с помощью принципа ЛСЭ. Это прежде всего работы Хьюза и Ингольда [1], Мельвин-Хьюза [2-5], Уинстейна и Гринвальда [6-9], Свена [10, II], Робертсона [12-16], Томмила [17-19], Хьюдсона [20, 21], Пальма с сотр. [22-24]. В качестве критериев для различия механизмов сольволитических реакций принимают: 1/ взаимосвязь между соотношением продуктов и скоростью сольволиза, 2/ чувствительность сольволитической реакции к изменению полярности среды, 3/ влияние добавки более сильного нуклеофильного реагента. Однако, не всегда с помощью вышеуказанных критериев представляется возможным установить однозначный механизм сольволиза и весьма вероятно, что общепринятые  $S_N1$  и  $S_N2$  механизмы являются только предельными случаями в беспрерывно меняющемся ряду механизмов. Так, Уинстейн [7, 25] и Свен [10, 26] указывали на то, что должны существовать промежуточные механизмы между  $S_N1$  и  $S_N2$ , в которых электрофильная сольватация отщепляющейся группы и нуклеофильное взаимодействие растворителя с углеродным атомом способствует протеканию реакций. Стрейтвизер [27] анализировал доказательства существования промежуточных механизмов нуклеофильного замещения, а Доеринг и Цейс [28] описали весьма подробно энергетику такого промежуточного механизма.

На основании вышеприведенных литературных данных представляет несомненный интерес изучить влияние полярных эффектов среды на скорость сольволиза алкиловых и алкениловых эфиров сульфокислот и установить механизм. Принимая во внимание то практическое значение, которое имеют алкиловые и алкениловые эфиры сульфокислот, как алкилирующие и алкенилирующие агенты [29, 30] и тот теоретический инте-

рес, который может представить получение экспериментальных данных для характеристики реакционной способности связи С-О в реакциях нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода, мы поставили своей задачей изучить взаимосвязь между эффектом среды, реакционной способностью связи С-О и механизмом реакции.

В настоящей работе представлены результаты по влиянию смесей метанол-вода на скорость и соотношение продуктов сольволиза. Данные опытов приведены в табл. I-3 и рис. I .

### Экспериментальная часть

Получение аллилового эфира бензол-, п-толуол- и м-нитробензолсульфокислоты описано в [31], очистка метанола в [32], приготовление смесей метанол-вода, методика кинетических измерений и расчет констант скоростей реакции в [33]. Результаты хроматографического анализа продуктов реакции, представленные в табл. 2, рассчитывались как среднее арифметическое из трех параллельных опытов, а приведенные к ним погрешности относятся к параллельным опытам и рассчитаны согласно [34].

Соотношение продуктов сольволиза анализировали с помощью газового хроматографа ЛХМ - 7А с пламенно-ионизационным детектором. Колонка заполнялась полиэтиленгликолем - 2000 /20%/ и полиэтиленгликолем адипатом /20%/ от веса твердой фазы. В качестве твердой фазы использовался хроматом N-AW-DMCS. Длина колонки 2 м. Свидетель-нормальный пропиловый спирт. Исследование проводили в изотермическом режиме при 75°C. Расход азота - 2 л/час, воздуха - 12 л/час, водорода - 1.2 л/час. Для всех исследуемых смесей метанол-вода, хроматограмма давала четыре характерных пика для метилового, аллилового и н-пропилового спиртов и метилаллилового эфира, что указывало на высокую чистоту исходных веществ, а также на отсутствие побочных реакций при сольволизе аллилбензолсульфонатов в смесях метанол - вода.

Таблица I

Сопоставление экспериментальных значений констант скоростей сольволиза аллилбензолсульфонатов с рассчитанными по уравнению /1/

Метанол-вода /об. %/	N <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>	k · 10 <sup>5</sup> сек <sup>-1</sup>		k · 10 <sup>4</sup> сек <sup>-1</sup>	
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
		эксперим.	вычисл.	эксперим.	вычисл.
100	1.000	3.02 <sup>±</sup> 0.08	-	2.88 <sup>±</sup> 0.06	-
90	0.800	7.72 <sup>±</sup> 0.12	6.92	7.92 <sup>±</sup> 0.13	5.44
80	0.640	13.8 ± 0.3	13.4	13.3 ± 0.4	9.05
70	0.509	21.9 ± 0.4	23.1	21.4 ± 0.3	13.7
60	0.400	34.0 ± 0.5	36.3	30.9 ± 0.5	19.4
50	0.308	49.8 ± 0.8	53.1	39.8 ± 0.5	32.0
40	0.229	71.8 ± 1.4	73.6	47.8 ± 0.7	33.4
30	0.160	96.8 ± 1.8	98.0	54.9 ± 0.9	41.6
20	0.100	121 ± 2	126	60.3 ± 1.6	50.3
10	0.047	149 ± 6	156	64.6 ± 1.6	59.6
0	0.000	190 ± 17	-	69.2 ± 1.5	-

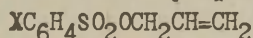
Таблица 2

Соотношение продуктов реакции при сольволизе аллилового эфира п-толуолсульфокислоты в водном метиловом спирте.

Метанол-вода /об. %/	N <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>	Выход продуктов в %	
		CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH
100	1.000	100 ± 2	-
90	0.800	91.0 ± 0.8	7.4 ± 0.3
80	0.640	83.5 ± 2.2	15.9 ± 0.9
70	0.509	73.5 ± 1.3	25.7 ± 1.1
60	0.400	65.7 ± 1.3	33.8 ± 0.8
50	0.308	55.7 ± 1.7	44.0 ± 1.8
40	0.229	46.5 ± 2.7	52.2 ± 2.7
30	0.160	33.4 ± 1.2	66.2 ± 0.2
20	0.100	21.4 ± 1.6	78.2 ± 1.0
10	0.047	10.9 ± 0.3	88.5 ± 1.6
0	0.000	-	99.5 ± 2.0

Таблица 3

Влияние чистых растворителей на скорость сольволиза  
замещенных аллилбензолсульфонатов при 30°C



X	Вода [33]	Метанол [32]	$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{CH}_3\text{OH}}}$
4-OCH <sub>3</sub>	85.1 ± 3.2	1.09 ± 0.02	78
4-CH <sub>3</sub>	126 ± 13	1.69 ± 0.03	75
H	190 ± 17	3.02 ± 0.06	63
4-Cl	303 ± 10	6.51 ± 0.09	46
4-Br	309 ± 8	6.68 ± 0.13	46
3-Cl	389 ± 10	9.75 ± 0.21	40
3-NO <sub>2</sub>	692 ± 15	28.8 ± 0.5	24
4-NO <sub>2</sub>	977 ± 22	40.0 ± 0.8	24

### Обсуждение результатов

Известно, что истолкование взаимосвязи между скоростью реакции и составом растворителя затруднено и далеко от решения даже в системах, где имеет место только одно химическое превращение. В системе метанол-вода имеются два растворителя, содержащие гидроксильную группу и принимающие участие в сольватации аллилсульфоната. Можно ожидать, что будет иметь место конкурирующая сольватация обоими растворителями, причем степень участия каждого будет определяться их относительной активностью в смеси. Прежде всего, представляет интерес получить экспериментальное подтверждение однородного взаимодействия компонентов смеси со субстратом, а также выяснить влияние состава бинарного растворителя на соотношение продуктов реакции сольволиза и их взаимосвязь с суммарной константой скорости, что позволит судить о механизме реакции.

Исходя из принципа парциальной линейности, разрабо-

танного В.А. Пальмом [22] , следует, что для частного случая бинарного растворителя, состоящего из однородных компонентов S и r , суммарная константа скорости реакции должна зависеть от мольной доли одного из компонентов по уравнению /I/

$$\lg k = N_s \lg k_s + N_r \lg k_r , \quad /I/$$

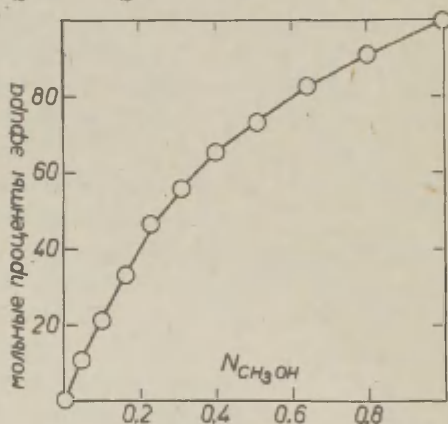
где  $N_s$  и  $N_r$  - мольные доли, а  $k_s$  и  $k_r$  - величины констант скоростей реакции в чистых средах S и r соответственно. Если же взаимодействие между компонентами растворителя S и r и реагентом осуществляется по различным механизмам, то уравнение /I/ не должно соблюдаться. В соответствии со сказанным в [33] , представлена зависимость логарифма константы скорости замещенных аллилбензолсульфонатов от мольной доли воды. Во всем интервале изменения мольной доли воды соблюдается линейная зависимость для электронодонорных заместителей, в то время как для электроноакцепторных линейная зависимость не соблюдается. Отклонение от линейности наблюдается для 4-Cl/при  $N_{H_2O} = 0.86/$ , для 3-Cl, 3-NO<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub> /при  $N_{H_2O} = 0.80 /$  и, повидимому, связано с изменением механизма взаимодействия. Такие же различия между электронодонорными и электроноакцепторными заместителями наблюдаются и в координатах  $\lg k$  по  $\gamma$  и  $\lg k$  по  $1/D$  [33]. Можно было предположить, что это связано с изменением межмолекулярной структуры водных растворов [35,36] , однако, такое допущение находится в противоречии с фактом, что отклонение от линейности зависит от природы заместителей, а также и тем, что графическая зависимость  $\lg k$  по  $1/D$  имеет строго линейный характер во всем интервале изменений  $N_{H_2O}$  [33] . Кроме того, расчет констант скоростей сольволиза по уравнению /I/ показывает, что уравнение соблюдается достаточно точно для электронодонорных и не соблюдается для электроноакцепторных заместителей /таб. I/. Следовательно, в системе метанол-вода аллилбензолсульфонаты с электронодонорными заместителями в кислотной составляющей взаимодействуют с метанолом и с водой как в исходном, так и переходном со-

стояниях по единому однородному механизму. Другими словами, в случае электронодонорных заместителей уравнение /I/ соблюдается, поскольку при изменении состава растворителя не изменяется природа сольватационных взаимодействий, а лишь их интенсивность. Однако, параллельно может изменяться интенсивность нескольких типов сольватации – специфической и неспецифической. Важно, чтобы все равновесия специфической сольватации были бы сдвинуты вправо /требование отсутствия несольватированных специфически частиц/. Отклонениям от уравнения /I/ приводят также заметные сдвиги сольватационных равновесий, когда в реакции параллельно участвуют специфически сольватированные и несольватированные частицы, причем при разных составах растворителя скорость реакции определяется то теми, то другими. Фактически это равносильно изменению механизма реакции, что всегда приводит к нарушению корреляций и повидимому имеет место в случае электроноакцепторных заместителей [37].

С другой стороны следовало ожидать, что соотношение продуктов гидролиза и алкоголиза будет зависеть от активности растворителей в системе метанол–вода и выход продуктов сольволиза будет находиться в линейной зависимости от мольной доли компонентов в смеси. Если же реакция проводится в сухом метаноле и затем добавляется вода, то суммарная скорость реакции увеличивается /табл. I/, однако, этот факт нельзя объяснить лишь добавочным образованием аллилового спирта. Как следует из хроматографического анализа продуктов реакции /табл. 2/, во всем интервале изменения мольной доли компонентов смеси наблюдается преимущественное образование продукта алкоголиза – метилаллилового эфира  $/\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3/$ . Эта зависимость наглядно показана на рис. I, где молярные проценты эфира /продукта алкоголиза/ нанесены на график в зависимости от мольной доли метанола в смеси. Выход эфира /продукта алкоголиза/ увеличивается нелинейно с увеличением мольной доли метанола в смеси, что указывает как на предпочтительную сольватацию, так и предпочтительное взаимодействие с метанолом. Повидимому, это прежде всего связано с аномальными свойствами воды и вод-

ных растворов [38]. При изучении структуры водно-спиртовых систем [39-41] было показано на основании различных исследований, что в смесях спирт-вода молекулы воды стремятся образовывать связь вода-вода предпочтительно внутри решетки растворителя. В таком случае требуется большее количество энергии для перемещения молекул воды из решетки растворителя для сольватации, чем для перемещения молекул спирта. Из сказанного выше становится понятной малая чувствительность аллилбензолсульфонатов к изменению полярности метанол-водных растворов. Как следует из табл. 3, увеличение скорости реакции аллилбензолсульфонатов при переходе от метанола к воде мало и существенно зависит от заместителей в бензолсульфокислоте. Так, соотношение  $k_{H_2O}/k_{CH_3OH}$  для 4- $OCH_3$  и 4- $CH_3$  имеет значение 78 и 75 соответственно, в то время как 3- $NO_2$  и 4- $NO_2$  всего 24.

Рис. I.  
Зависимость выхода эфира /продукта алкоголиза/ от мольной доли спирта в системе метанол-вода.



В системе ацетон-вода [42] соотношение  $k_{H_2O}/k_{(CH_3)_2CO}$  значительно больше, нежели в системе метанол-вода и в зависимости от заместителей составляет 630 - 7000.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что малая чувствительность аллилбензолсульфонатов к изменению полярности в системе метанол-вода обусловлена как строением, так и предпочтительной спиртовой соль-

ватацией, однако, последняя имеет преобладающее значение, а использование уравнения /I/ позволяет значительно глубже взглянуть на влияние структурных факторов в кислотной составляющей эфиров и состава метанол-водных растворов на реакционную способность замещенных аллилбензолсульфонатов.

## Л и т е р а т у р а

- I. E. Geites, E. D. Hughes, C. K. Inhold, J. Chem. Soc. 1954, 2918
2. D. N. Glew, E. A. Moelwyn-Hughes, Proc. Roy. Soc., A, 211, 254 (1952)
3. J. S. McKinley-McKee, E. A. Moelwyn-Hughes, Trans. Faraday Soc. 48, 247 (1952)
4. E. A. Moelwyn-Hughes, Proc. Roy. Soc. (London), A 220, 386 (1953)
5. E. A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc. 1961, 4301
6. E. Grunwald, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 70, 846 (1948)
7. S. Winstein, E. Grunwald, W. Jones, J. Am. Chem. Soc., 78, 2770 (1956)
8. A. H. Feinberg, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 78, 2770 (1956)
9. S. Winstein, A. H. Feinberg, J. Am. Chem. Soc., 79, 5937 (1957)
10. C. G. Swain, J. Am. Chem. Soc., 70, 1119 (1948)
- II. G. G. Swain, R. B. Moseley, J. Am. Chem. Soc., 77, 3727 (1955)
12. R. E. Robertson, Canad. J. Chem., 31, 589 (1953)
13. J. B. Hume, R. E. Robertson, Canad. J. Chem. 34, 863 (1956)
14. R. E. Robertson, Canad. J. Chem., 35, 613 (1957)
15. G. A. Hamilton, R. E. Robertson, Canad. J. Chem. 37, 966 (1959)
16. L. J. Brubacher, L. Greindl, R. E. Robertson, J. Am. Chem. Soc., 90, 4611 (1968)
17. E. Tommila, Acta Chem. Scand., 9, 975 (1955)
18. E. Tommila, P. J. Antikainen, Acta Chem. Scand., 9, 825 (1955)
19. E. Tommila, A. Nieuinen, Acta Chem. Scand., 9, 989 (1955)
20. B. L. Archer, R. F. Hudson, J. Chem. Soc., 1950, 3259
21. D. A. Brown, R. F. Hudson, J. Chem. Soc., 1953, 3352
22. В. А. Пальм, этот журнал, I, №1, 7, 128 /1964/
23. В. А. Пальм, А. О. Кыргесаар, этот журнал, I, 140 /1964/
24. И. А. Коппель, В. А. Пальм, этот журнал, 4, №4, 862, 892 /1967/; 6, №2, 504 /1969/; 8, №1, 291 /1971/
25. E. Grundwald, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 70, 841 (1948)
26. C. G. Swain, W. P. Langsdorf, J. Am. Chem. Soc., 73, 2813 (1951)

27. A. Streitwieser, J. Chem. Rev. 56, 571 (1956)
28. W. Doering, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., 75, 4733 (1953)
29. В.Е.Введенский, Ж. хим.пром., 12, 64 /1935/
30. Р.В.Визгерт, Р.В.Сендега, ЖОрХ, 5, 488, 926 /1969/
31. М.С.Малиновский, О.А.Приб. ЖОХ, 32, 1865 /1962/
32. Р.В.Сендега, Р.В.Визгерт, М.К.Михалевич, этот журнал, 7, №3, 512 /1970/
33. Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко, этот выпуск, сообщ. ХУП, стр. 673.
34. Л.З.Румшинский, Математическая обработка результатов эксперимента, Изд. "Наука", 35, 108 /1971/
35. А.Ф.Попов, В.И.Токарев, Л.М.Литвиненко, этот журнал, 4, №3, 658 /1967/
36. А.Ф.Попов, В.И.Токарев, Л.М.Литвиненко, этот журнал, 6, №1, 273 /1969/
37. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Изд. "Химия", 280 /1967/
38. О.А.Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, М., /1957/
39. A. R. Martin, A. C. Brown, Trans, Faraday Soc., 34, 742 (1938)
40. A. V. Butler, D. W. Thomson, W. H. MacLennan, J. Chem. Soc., 1933, 674
41. R. Shaw, A. V. Butler, Proc. Roy. Soc. (London), A, 129, 519 (1930)
42. Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко, этот выпуск, сообщ. ХУШ, стр. 691.

Reactions of Unsaturated Esters of Aromatic Sulphonic Acids. XIX. Composition of Reaction Products and Solvolysis Mechanism for Substituted Allyl Benzene Sulphonates in Methanol-Water Mixture

N.G. Gorbatenko, R.V. Sendega

Chair of General and Inorganic Chemistry, Lvov Polytechnical Institute, Lvov

Received April 28, 1973

S u m m a r y

Making use of the principle of partial linearity, it was shown that the reactions of allyl esters,  $\text{XC}_6\text{A}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2=\text{CH}$ , in which  $\text{X}=\text{H}$ ,  $4\text{-OCH}_3$ ,  $4\text{-CH}_3$ , with both the compounds of methanol-water mixture proceed after one and the same mechanism of homogenous interaction. In case of esters which contain electron-withdrawing substituents no homogenous interaction could be observed. By means of chromatographic analysis of the reaction products it was established that in any composition of methanol-water mixture mainly methyl ester,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$ , as a product of alcoholysis had been formed. The relations between the concentrations of methyl allyl ester (product of alcoholysis) and that of methanol in the reaction mixture (Fig.1) indicate the favoured solvation as well as the favoured interaction of allyl benzene sulphonates with the alcoholic component of the methanol-water mixture.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОСТИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

## Ш. О роли ионов бисульфата в равновесной протонизации сложных эфиров в системе вода-серная кислота

Ю.Л.Халдна, Т.К.Родима

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г.Тарту, Эст. ССР.

Поступило 3 мая 1973 г.

В статье уточняется интерпретация опубликованных ранее данных о равновесной протонизации ряда сложных эфиров в водных растворах серной кислоты. В работах<sup>1,2</sup> допускалось, что образование протонированной формы сложных эфиров ( $\text{SH}^+$ ) дается схемой (6)

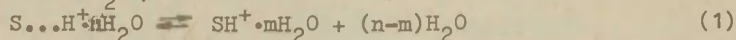
$$s \, d \log \left\{ \frac{[\text{S} \cdot \text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SH}^+]} \right\} / d \log a_{\text{H}_2\text{O}} = n = 1$$

Экспериментальные значения  $n = 0.53 - 0.92$

ставят под сомнение применимость схемы (I) в случае протонирования сложных эфиров. В настоящей работе показано, что значения  $n < 1$  могут быть интерпретированы как результат значимого вклада комплексообразования с ионами  $\text{HSO}_4^-$ . Учет равновесий (6) и (7) позволяет в пределах точности эксперимента описать зависимость индикаторного отношения сложных эфиров  $I = \frac{\{[\text{S} \cdot \text{H}_3\text{O}^+] + [\text{S} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]\}}{[\text{SH}^+]}$  от состава системы вода - серная кислота. Выяснены значения соответствующих констант равновесия.

В системе вода-серная кислота исследована равновесная протонизация ряда сложных эфиров<sup>1,2</sup>. В работах<sup>1,2</sup> приведены соответствующие численные значения индикаторного отношения  $I = [\text{B}] / [\text{BH}^+]$  в зависимости от концентрации серной кислоты.

Методом дифференциальной кондуктометрии обнаружено, что в водных растворах серной кислоты сложные эфиры (S), как и другие карбонильные соединения<sup>3</sup>, образуют с гидратированными протонами комплексы типа  $S \dots H^+ \cdot nH_2O$ <sup>4</sup>. Следовательно, наблюдаемая в концентрированных растворах серной кислоты протонизация сложных эфиров должна описываться т.н. дегидратационной схемой образования протонированной формы  $(SH^+ \cdot mH_2O)$ <sup>3,5</sup>:



с константой дегидратации

$$K_{n(n-m)} = \frac{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]}{[SH^+ \cdot mH_2O] a_{H_2O}^{n-m}} \quad (2)$$

Положение равновесия (I) определялось спектрофотометрическим методом, принимая, что индикаторное отношение

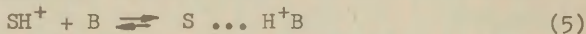
$$I = \frac{\epsilon_x - \epsilon_{SH^+}}{\epsilon_B - \epsilon_x} = \frac{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]}{[SH^+ \cdot mH_2O]} \quad (3)$$

где  $\epsilon_B$ ,  $\epsilon_{SH^+}$  и  $\epsilon_x$  - молярные коэффициенты погашения неионизованной формы (т.е. S или  $S \dots H^+ \cdot nH_2O$ ), ионизованной формы ( $SH^+$  или  $SH^+ \cdot mH_2O$ ) и их смеси соответственно.

В таком случае легко показать, что

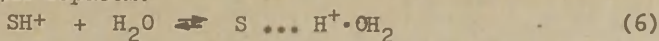
$$\log I = \log K_{n(n-m)} - (n-m) \log a_{H_2O} \quad (4)$$

то есть,  $\log I$  описывается уравнением прямой в координатах  $\log a_{H_2O}$  и  $\log I$ . Для исследованных сложных эфиров получены значения наклона  $n-m = 0.53-0.92$ <sup>1,2</sup>, что ставит под сомнение применимость схемы (I). В связи с этим авторы сообщений<sup>1,2</sup> предложили, что протонированная форма сложных эфиров участвует в нескольких параллельных реакциях, соответствующих общей схеме:

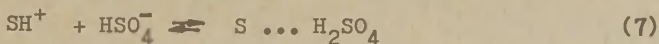


В качестве основания B могут выступать, наряду с молекулой воды, также другие соединения с основными свойствами, присутствующие в растворе. Для концентрированных водных растворов серной кислоты эту гипотезу можно конкретизировать

следующим образом:



и



с константами равновесия

$$K_{h1} = \frac{[\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{OH}_2]}{[\text{SH}^+] a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8)$$

и

$$K_k = \frac{[\text{S} \dots \text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{SH}^+] \cdot \text{HSO}_4^-} \quad (9)$$

соответственно.

Измеряемое индикаторное отношение дается тогда уравнением

$$I = \frac{[\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot \text{OH}_2] + [\text{S} \dots \text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{SH}^+]} = K_{h1} a_{\text{H}_2\text{O}} + K_k [\text{HSO}_4^-], \quad (10)$$

которое можно привести к виду

$$\frac{I}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_{h1} + K_k \frac{[\text{HSO}_4^-]}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (11)$$

Согласно (11) должна соблюдаться линейность в координатах  $[\text{HSO}_4^-] / a_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $I / a_{\text{H}_2\text{O}}$ . Используя опубликованные значения  $I^{1,2}$ ,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $[\text{HSO}_4^-]^{7,8}$ , нами построены зависимости (11) для 12 сложных эфиров (соответствующие примеры приведены на рис. 1-4). Для этих соединений (за исключением  $\beta$  - хлорэтилпропионата - см. рис. 3) действительно соблюдается достаточно хорошая линейность между  $I / a_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $[\text{HSO}_4^-] / a_{\text{H}_2\text{O}}$  (см. табл. I). Это говорит о применимости схемы (6), (7) для описания равновесной протонизации изученных сложных эфиров. Соответствующие значения констант

$K_{H1}$  (8) и  $K_k$  (9), вычисленные методом наименьших квадратов приведены в табл. I.

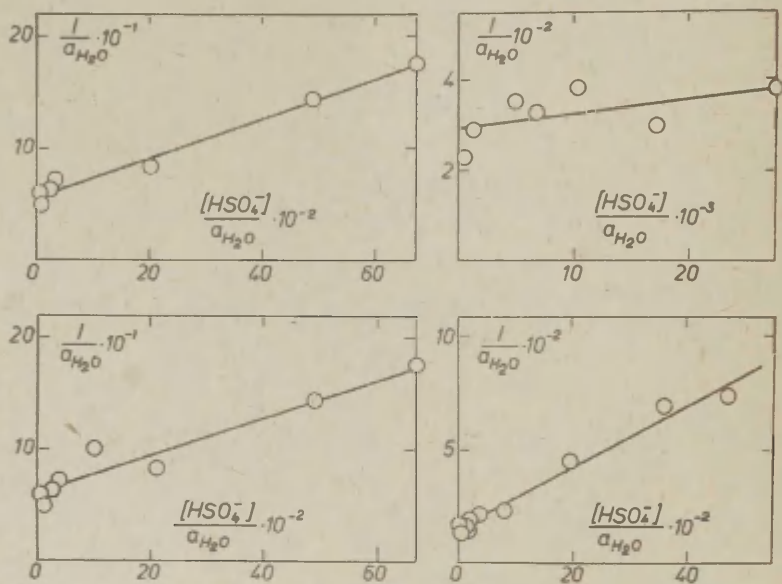


Рис. 1 - 4. Зависимость значений  $\frac{1}{a_{H_2O}}$  от  $\frac{[HSO_4^-]}{a_{H_2O}}$  согласно (11) для некоторых сложных эфиров:

- Рис. 1. Этилацетат ( $r = 0.989$ );
- Рис. 2. Метилпропионат ( $r = 0.962$ );
- Рис. 3.  $\beta$ -хлорэтилпропионат ( $r = 0,561$ );
- Рис. 4. Этил- $\alpha$ -метилбутират ( $r = 0.992$ ).

Таблица I  
Значения  $K_{n1}$  (8) и  $K_k$  (9) для некоторых  
сложных эфиров

№ п/п	Соединение	$K_{n1}$ *	$K_k$ *	Коррел. коэфф.
1.	Этилацетат	$57.50 \pm 9.50$	$(1.74 \pm 0.29) \cdot 10^{-2}$	0.989
2.	n-Бутилацетат	$60.90 \pm 9.62$	$(2.06 \pm 0.78) \cdot 10^{-2}$	0.979
3.	Этилмонохлорацетат	$(11.58 \pm 101) \cdot 10^2$	$(24.8 \pm 6.0) \cdot 10^{-2}$	0.980
4.	Метилпропионат	$62.31 \pm 14.72$	$(1.68 \pm 0.48) \cdot 10^{-2}$	0.962
5.	Этилпропионат	$58.24 \pm 11.02$	$(3.02 \pm 0.96) \cdot 10^{-2}$	0.975
6.	$\beta$ -Хлорэтилпропионат	$291.6 \pm 69.4$	$(3.07 \pm 5.2) \cdot 10^{-3}$	0.561
7.	Этил- $\beta$ -хлорпропионат	$484.1 \pm 294.5$	$(3.71 \pm 4.4) \cdot 10^{-2}$	0.991
8.	Этилбутират	$100.6 \pm 14.7$	$(9.95 \pm 4.2) \cdot 10^{-3}$	0.938
9.	Этилизовалериат	$190.2 \pm 45.0$	$(1.23 \pm 0.13) \cdot 10^{-2}$	0.992
10.	Этил- $\alpha$ -метилбутират	$159.7 \pm 27.1$	$(1.33 \pm 0.14) \cdot 10^{-2}$	0.992
11.	Этилпивалеат	$132.6 \pm 70.4$	$(6.31 \pm 2.89) \cdot 10^{-2}$	0.929
12.	Этилбензоат	$353.1 \pm 127.3$	$(1.46 \pm 0.36) \cdot 10^{-2}$	0.971

\*Приведен доверительный интервал для  $P = 0.95^8$

Между значениями  $K_{n1}$  и  $K_k$  приведенными в табл. I, отсутствует линейная зависимость (коэффициент корреляции  $< 0.3$ ).

Для рассмотрения зависимости значений  $K_{n1}$  (8) и  $K_k$  (9) от строения соответствующих сложных эфиров можно допустить, что указанные константы равновесия определяются, в первую очередь индуктивным влиянием и стерическими эффектами алкильных групп, непосредственно связанных с карбонильным атомом углерода. Соответствующий регрессионный анализ дает

$$\log K_{n1} = (-1.941 \pm 0.093) - (1.07 \pm 0.20) \epsilon^* + (12) \\ + (0.145 \pm 0.088) E_p^o$$

с коэффициентом корреляции 0.904 и среднеквадратическим отклонением  $S = \pm 0.212$  (что составляет  $\pm 16\%$  от рассматриваемого интервала значений  $r_{K_{H1}}$ ), и

$$\log K_k = (1.476 \pm 0.105) - (0.765 \pm 0.208) \epsilon^* - (0.206 \pm 0.102) E_{\text{в}}^{\circ} \quad (13)$$

с коэффициентом корреляции 0.855 и среднеквадратическим отклонением  $S = \pm 0.246$  (что составляет  $\pm 18\%$  от рассматриваемого интервала значений  $r_{K_k}$ ).

Использованные численные значения  $\epsilon^*$  и  $E_{\text{в}}^{\circ}$  взяты из<sup>9</sup>. Регрессии (12) и (13) вычислены с использованием всех значений  $K_{H1}$  и  $K_k$ , приведенных в табл. I, за исключением данных для  $\beta$ -хлорэтилпропионата и этилбензоата. У регрессионных коэффициентов приведены среднеквадратические ошибки при 7 степенях свободы.

Из уравнения (12) и (13) видно, что более существенным является индуктивное влияние рассматриваемых заместителей на значения  $K_{H1}$  и  $K_k$ . При этом соответствующий фактор чувствительности ( $\rho^*$ ) имеет практически одно и то же значение для констант равновесия  $K_{H1}$  и  $K_k$ .

#### Л и т е р а т у р а

1. Ю.Р.Сийгур, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орг. соедин., 7, № 1(23), 211(1970).
2. Ю.Р.Сийгур, В.Тоомес, Э.Р.Соонике, Х.И.Куура, Ю.Л.Халдна, Реакц.способн.орг. соедин. 7, № 2(24), 412(1970).
3. Ю.Л.Халдна. Реакц. способн. орг. соедин., 5, № 2(16), 489(1968).
4. Ю.Р.Сийгур, Ю.Л.Халдна, Реакц.способн. орг.соедин., 5, № 2(16), 547(1968).
5. Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм, А.И.Тальвик, Э.Мей, Ж.физ.химии, 36, 2499(1962).
6. W.F.Glaque, E.W.Hornung, J.E.Kunzler, T.R.Rubin, J.Am. Chem. Soc., 82, 62 (1960).
7. Н.Г.Зарахани, М.И.Винник, Ж.физ.химии, 37, 503(1963).
8. Е.И.Пустыльник, Статистические методы анализа и обработки наблюдений, "Наука", Москва, 235(1968).
9. Справочник химика, т.3, "Химия", М.Л.(1964).

Basicity of Esters III. The Role of Bisulphate Ions at the Protonation of Esters in Aqueous Sulphuric Acid

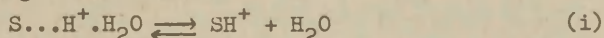
Ü. Haldna, T. Rodima

Chemistry Department, Tartu State University, Tartu, Estonian S.S.R.

Received May 3, 1973.

S u m m a r y

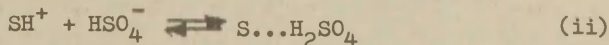
Recently the ionization ratio values for 12 esters in aqueous solutions of sulphuric acid have been reported<sup>1,2</sup>. It has been suggested that protonated form of esters is formed according to the scheme



But experimental results do not bear out this expectation: all esters studied have  $n = d \log I / d \log a_{H_2O}$  values about 0.53-0.92. This means that  $\log a_{H_2O}$  is not a truly satisfactory function for the ester protonation. In order to overcome this difficulty the assumption has been made<sup>1,2</sup> that protonated ester ( $SH^+$ ) can react with all bases (B) present to form a complex  $S...H^+B$  which is regarded as an unionized form of ester studied. In this paper we have attempted to check this point of view supposing that the ionization ratio for esters in aqueous sulphuric acid may be expressed as

$$I = \frac{[S...H_3O^+] + [S...H_2SO_4]}{[SH^+]}$$

where  $S...H_2SO_4$  are formed according to the equation



Introducing respective equilibrium constants  $K_{h1}$  and  $K_k$  (see the Russian text), a linear relationship between  $I \cdot a_{H_2O}^{-1}$  and  $[HSO_4^-] a_{H_2O}^{-1}$  has been obtained (see Eq.(11) in the Russian text). The experimental data <sup>1,2</sup> fit Eq.(11) rather good (except the case of  $\beta$ -chloroethylpropionate), as seen in Figs.1-4 (in the Russian text). This enables us to calculate the  $K_{h1}$  and  $K_k$  values using Eq.(11) (see Table 1 in the Russian text).

So it has been demonstrated that the I values observed for esters studied<sup>1,2</sup> can be quantitatively expressed in terms of Eqs.(i) and (ii).

ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТЫ  
 ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ ЭТИЛАЦЕТАТА  
 ОТ СОСТАВА СИСТЕМЫ  $D_2O - D_2SO_4$

В.О.Пихл, Т.К.Родима, И.А.Коппель, Ю.Л.Халдна

Тартуский государственный университет, лаборатория  
 химической кинетики и катализа, Тарту, Эст. ССР

Поступило 28 мая 1973 г.

Измерены ИК-спектры поглощения этилацетата в области  $1400-2000 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от состава системы  $D_2O-D_2SO_4$ . Обнаружено, что в растворах, содержащих от 50 до 85%  $D_2SO_4$  (по массе), с ростом концентрации  $D_2SO_4$  частота валентных колебаний карбонильной группы этилацетата смещается в сторону меньших частот (около  $100 \text{ см}^{-1}$ ).

Рассматривается применимость общего уравнения для учета эффектов среды к частотам валентных колебаний карбонильной группы этилацетата в разных растворителях.

Рассматриваемый в настоящей работе вопрос о зависимости частоты валентных колебаний карбонильной группы ( $\nu_{CO}$ ) от состава системы  $D_2O-D_2SO_4$  связан с исследованием основности сложных эфиров. Так, с одной стороны, исходя из результатов измерения ультрафиолетовых спектров поглощения этилацетата (а также химических сдвигов  $^{13}C = 0$  того же соединения) сделан вывод, что функция Гамметта  $H_O^I$  не подходит для количественного описания равновесной протонизации этилацетата в водных растворах серной кислоты<sup>2,3</sup>. Противоположное утверждение высказано в работе<sup>4</sup>. При этом, в частности, существенным аргументом является обнаруженная независимость частоты валентных колебаний  $CO$ -группы этилацетата от содержания

$D_2SO_4$  в составе бинарного растворителя  $D_2O - D_2SO_4$ .  
 В работах<sup>5,6</sup> исследовалась зависимость частоты  $\nu_{CO}$  от состава системы  $D_2O - D_2SO_4$  для следующих карбонильных соединений: ацетон, 2-бутанон, уксусная и пропионовая кислоты. Для этих соединений характерно, что начиная примерно с 30%-ного содержания  $D_2SO_4$  (по массе) дальнейший рост концентрации  $D_2SO_4$  сопровождается существенным смещением максимума  $\nu_{CO}$  в сторону меньших частот (на 107-128  $cm^{-1}$ ).

Для решения указанной дилеммы нами переизмерены частоты  $\nu_{CO}$  этилацетата в системе  $D_2O - D_2SO_4$ .

Таблица I  
 Частота максимума  $\nu_{CO}$  этилацетата  
 в системе  $D_2O - D_2SO_4$

% $D_2SO_4$ по массе	$\nu_{CO}$ $cm^{-1}$	% $D_2SO_4$ по массе	$\nu_{CO}$ $cm^{-1}$
0	1703	65.2	1642
26.9	1702	72.3	1641
40.4	1692	78.3	1604
56.3	1695	86.1	1598
64.0	1668	93.8	1597

\*до добавления этилацетата.

В табл. I приведены значения максимума  $\nu_{CO}$  этилацетата, измеренные нами в зависимости от состава системы  $D_2O - D_2SO_4$ . Из этих данных видно (см. рис. I), что в интервале 0-50%  $D_2SO_4$  (по массе) максимум  $\nu_{CO}$  этилацетата в пределах погрешности эксперимента не зависит от концентрации  $D_2SO_4$ . Дальнейший рост концентрации  $D_2SO_4$  (до 85%  $D_2SO_4$  (по массе)) приводит к существенному смещению максимума  $\nu_{CO}$  в сторону меньших частот. В концентрированной  $D_2SO_4$  (93.8% по массе) наблюдается полоса поглощения этилацетата с максимумом при 1597  $cm^{-1}$ . Последняя полоса поглощения (в 93.8%  $D_2SO_4$  по массе) по всей вероятности обусловлена валентными колебаниями карбонильной группы, так как строение протони-

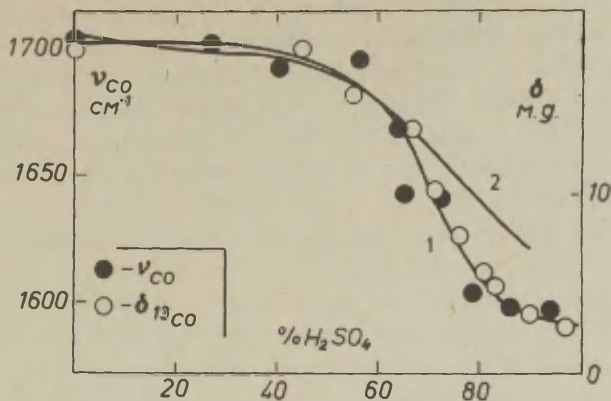
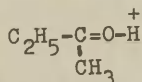


Рис. I. Зависимости  $\nu_{CO}$  и  $\delta(^{13}CO)$  этилацетата от состава систем  $D_2O-D_2SO_4$  и  $H_2O-H_2SO_4$  соответственно  
 I - экспериментальная зависимость  $\nu_{CO}$  от состава среды,  
 2 - вычисленная по (2) зависимость  $\nu_{CO}$  от состава среды.

рованной формы этилацетата передается в первом приближении структурой<sup>3</sup>



Смещение  $\nu_{CO}$  в сторону меньших частот наблюдалось и в случае образования комплекса между карбонильным соединением и кислотой Льюиса: в  $CH_3COOC_2H_5 \cdot SbCl_5$   $\nu_{CO} \cong 1600 \text{ см}^{-1}$ <sup>7</sup> и в  $(CH_3)_2CO \cdot BF_3$   $\nu_{CO} = 1640 \text{ см}^{-1}$ <sup>8</sup>.

Если неионизованной форме основания соответствует одна, а ионизованной форме другая полоса поглощения, то следовало бы ожидать, что ионизация карбонильного соединения сопровождается не смещением  $\nu_{CO}$ , а появлением новой полосы поглощения при меньших частотах. Более того, можно допустить,

что и в интервале 30–70%  $D_2SO_4$  (по массе), где в случае некоторых карбонильных соединений<sup>5,6</sup> наблюдалось смещение максимума  $\nu_{CO}$ , также фактически имеются дискретные полосы поглощения, соответствующие разным значениям числа гидратации ( $n$ ) в комплексах типа  $>C=O \dots D^+nD_2O$ . Тогда, по мере роста концентрации  $D_2SO_4$ , одни полосы поглощения должны исчезать, а рядом с ними должны появляться новые. Однако такую картину, где дискретные полосы поглощения изменяют свою интенсивность, нам не удалось наблюдать (может быть, из-за частичного перекрытия указанных полос поглощения и невысокой разрешающей способности использованного спектрофотометра (ИКС-14). Нам удалось регистрировать лишь некоторую (суммарную) полосу поглощения, максимум которой смещается в сторону низких частот при росте концентрации  $D_2SO_4$ . С этой точки зрения легко интерпретируется и тот факт, что зависимости  $\nu_{CO}$  и  $\delta$  ( $^{13}C=O$ ) от состава системы  $D_2O - D_2SO_4$  в случае этилацетата практически совпадают – см. рис. 1 (рассматривая обе величины как средние взвешенные значения).

Сравнивая результаты настоящей работы с аналогичными данными из работы<sup>4</sup>, следует учесть, что нам не удалось измерить численные значения молярного коэффициента погашения ( $\epsilon$ ) этилацетата из-за низкого качества использованных германиевых окошек (неплоская поверхность окошек). Однако частота максимума  $\nu_{CO}$  и спектральная область, где рассматриваемая полоса поглощения практически еще отличима от фона, не зависят от способа выражения интенсивности поглощения. Исходя из этого, на рис. 2 приведен спектр поглощения этилацетата в 72%  $D_2SO_4$  (по массе) по данным разных авторов. Концентрация  $D_2SO_4$  72% (по массе) представляет особый интерес, поскольку она относится к тому интервалу концентраций  $D_2SO_4$ , где этилацетат лишь частично ионизован и, следовательно, можно ожидать, что спектрофотометр, обладающий хорошим разрешением, мог бы регистрировать спектр, состоящий из двух (частично перекрывающихся) полос поглощения в то время, как спектрофотометр с низким разрешением дал бы только одну общую (и размытую) полосу поглощения в той же области спектра. Но из рис. 2 видно, что расхождения между изо-

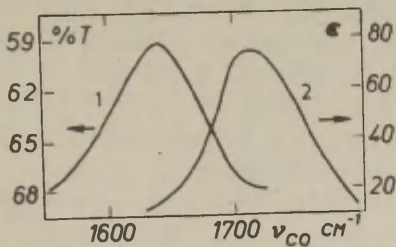


Рис. 2. Полоса поглощения  $\nu_{CO}$  этилацетата: 1 - в 72.3%  $D_2SO_4$  (по массе), измерено нами 2 - в 71.5%  $D_2SO_4$  по данным работы<sup>4</sup>.

браженными там спектрами не могут быть объяснены разными разрешающими способностями использованных приборов. В свете установленного в ряде работ довольно существенного сдвига  $\nu_{CO}$  кетонов<sup>5,9,10,11</sup>, сложных эфиров<sup>10,12,13</sup> и карбоновых кислот<sup>6</sup> под влиянием изменения природы и (или) состава растворителя, следует признать обнаруженный в настоящей работе существенный сдвиг  $\nu_{CO}$  этилацетата в системе  $D_2O-D_2SO_4$  реальным фактом. Следует также отметить работу<sup>9</sup>, где проведено исследование частоты  $\nu_{CO}$  этилацетата в зависимости от состава системы  $H_2O-C_2H_5OH$ . В этой работе обнаружено три максимума  $\nu_{CO}$  этилацетата, соответствующие разным числам водородных связей, образовавшихся у карбонильной группы<sup>9</sup>.

Зависимость максимума  $\nu_{CO}$  этилацетата от растворителя может быть интерпретировано пользуясь уравнением для количественного учета эффектов среды<sup>15</sup>, который для рассматриваемого случая принимает вид:

$$\nu_{CO} = \nu^{\circ}_{CO} + yY + pP + eE \quad (1)$$

где  $Y, P$  и  $E$  - параметры полярности ( $Y$ ), поляризуемости ( $P$ ), и электрофильности ( $E$ ) среды, соответственно;  $y, p$  и  $e$  - постоянные, характеризующие данный процесс.

Используя значения  $\nu_{CO}$  этилацетата для 14 различных растворителей<sup>11,12</sup> и соответствующие значения  $Y, P$  и  $E$ <sup>16</sup>, методом наименьших квадратов найдено (для  $R = 0.95$ <sup>17</sup>):

$$\nu_{CO} = (1763 \pm 6) - (6.4 \pm 7.5)Y - (62 \pm 24)P - (1.80 \pm 0.40)E \quad (2)$$

с коэффициентом корреляции 0.998 и среднеквадратическим отклонением  $S = \pm 3 \text{ см}^{-1}$  (что составляет  $\pm 5\%$  от диапазона рассмотренных изменений  $\nu_{CO}$ ).

Из рис. I видно, что в интервале 0–65%  $D_2SO_4$  (по массе) вычисленные значения  $\nu_{CO}$  хорошо согласуются со соответствующими экспериментальными величинами. В 65%  $D_2SO_4$  (по массе) сдвиг  $\nu_{CO}$  составляет уже  $35\text{ см}^{-1}$ , из чего  $32\text{ см}^{-1}$  обусловлено ростом вклада электрофильной сольватации карбонильной группы (т.е. усилением водородных связей  $>C=O\dots D$ ). Расхождение на  $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$  экспериментальных и вычисленных по (2) значений  $\nu_{CO}$  в растворах, содержащих 65–90%  $D_2SO_4$  (по массе) связано, по всей вероятности, с появлением в этих условиях ионизованной формы этилацетата (к которой уравнение (2) не относится).

Подытоживая, можно отметить следующее: если неионизованная карбонильная группа этилацетата образует сильные водородные связи со средой ( $D_2O\text{--}D_2SO_4$ ), тогда ионизация этилацетата описывается не классической брэнстедтевской схемой и основанной на ней функцией кислотности  $H_o^I$ , а т.н. дегидратационной схемой<sup>18,19</sup> (аналогично с другими карбонильными соединениями<sup>19,20</sup>).

### Экспериментальная часть

Этилацетат "ч" очищался ректификацией. Использовалась фракция, кипящая при  $76.5^\circ C$  (757 мм ртутн),  $n_D^{20} = 1.3727$ . Для снятия ИК-спектров использовалась  $D_2SO_4$  и ее растворы в  $D_2O$ . Инфракрасные спектры снимались в термостатируемой кювете с германиевыми окошками при  $20 \pm 1^\circ C$  на спектрофотометре ИКС-14. Из-за неровности полированных поверхностей германия, толщина поглощающего слоя составляла от 10 до 16 мк. Для подавления поглощения германиевых окошек (и растворителя  $D_2O\text{--}D_2SO_4$ ) в компенсационном канале ИКС-14 использовались решетчатые ослабители с пропусканием от 10 до 50%. В первую очередь снимался спектр соответствующего раствора  $D_2O\text{--}D_2SO_4$ , затем этилацетата в том же растворе  $D_2O\text{--}D_2SO_4$ . Растворы этилацетата в системе  $D_2O\text{--}D_2SO_4$  приготавливались непосредственно перед спектрофотометрированием. Концентрация этилацетата составляла 1.7–2.1 моль/л. Определение молярных коэффициентов погашения этилацетата было невозможно из-за

неравномерной толщины слоя. Значения максимума  $\nu_{\text{CO}}$  этил-ацетата в разных растворах  $\text{D}_2\text{O}-\text{D}_2\text{SO}_4$  приведены в таблице I.

### Литература

- I. М.И.Винник, Успехи химии, 35, 1922 (1966)
2. Ю.Р.Сийгур, Ю.Л.Халдна, Реакц.способн. орган. соедин., 7, вып. I(23), 2II (1970)
3. Ю.Р.Сийгур, М.Мяги, Ю.Л.Халдна, Э.Т.Липпмаа, Реакц.способн. орган. соедин., 8, вып. I(27), 267(1971)
4. М.И.Винник, Н.Б.Либрович, Реакц. способн. орган. соедин., 7, вып. 4(26), 122I(1970)
5. Х.И.Куура, М.Лаанмаа, Л.Э.И.Эррелине, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орган. соедин., 4, вып. I(II), 142(1967).
6. Ю.Р.Сийгур, Э.Р.Соонике, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн.орган. соедин., 6, вып. 2(20), 486(1969)
7. M.Zackrisson, I.Lindquist, J. Inorg. Nuclear Chem. 17, 69 (1961).
8. P.Chalandon, B.P.Susz, Helv. Chim. Acta, 41, 697 (1958)
9. T.Kagiya, Y.Sumida, T.Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 767 (1968)
10. L.J.Bellamy, R.L.Williams, Trans. Faraday Soc. 55, 14(1959)
- II. Дж.Пиментел, О.Мак-Клееллан, Водородная связь, "Мир" Москва, 122(1964)
12. R.E.Kagarise, K.B.Whetsel, Spectrochim. Acta, 18, 315, 329, 34I (1962)
13. K.J.Morgan, U.Urwin, J. Chem. Soc.(B), 1968. 880
14. Л.Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул "Мир", Москва гл. 5, (1971).
15. I.A.Koppel, V.A.Palm, глава V в N.B.Chapman, J.Chorter (eds) "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum, London, New York, 1972.
16. Ю.Л.Халдна, И.А.Коппель, П.Я.Тальтс, Реакц.способн.орган. соедин., 9, вып. 2(32), 383(1972).
17. Е.И.Пустыльник, Статистические методы анализа и обработки наблюдений, "Наука", Москва, 233(1968)
18. В.А.Пальм, Ю.Л.Халдна, А.И.Тальвик, А.Э.Мей, Ж.Физ.химии 36, 2499(1962)

19. V.A.Palm, Ü.L.Haldna, A.J.Talvik, The Chemistry of the Carbonyl Group. Interscience Publishers, London, New York, Sydney, 421 (1966)
20. Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орган. соедин. 5, вып.2(16), 489(1968)

Infrared Spectroscopic Study of Carbonyl  
Stretching Frequency Shift of Ethyl Acetate  
in the System  $D_2O-D_2SO_4$

V. Pihl, T. Rodima, I. Koppel, U. Haldna

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received May 28, 1973

S u m m a r y

The IR-spectra of ethyl acetate in  $D_2O-D_2SO_4$  mixtures have been obtained (in the range  $1400-2000\text{ cm}^{-1}$ ). The stretching frequency of the carbonyl group ( $\nu_{CO}$ ):

(i) practically does not shift in solutions, containing 0-50%  $D_2SO_4$  (w/w);

(ii) the increase in acid concentration in the region 50-85%  $D_2SO_4$  (w/w) causes a remarkable shift of  $\nu_{CO}$  towards lower frequencies (about  $100\text{ cm}^{-1}$ );

(iii) in more concentrated acid solution (85-95%  $D_2SO_4$  w/w) the  $\nu_{CO}$  maximum has been found to be located at  $1600\pm 3\text{ cm}^{-1}$ .

The obtained  $\nu_{CO}$  shift of ethyl acetate has been demonstrated to be in accord with respective shifts in other solvents.

The  $\nu_{CO}$  shift in the system  $D_2O-D_2SO_4$  rules out the possibility to use the  $H_0$  acidity function for correct estimation of the basicity of ethyl acetate.

АЛКОГОЛИЗ ХЛОРАНГИДРИДОВ  $\alpha$ -ЭТИЛЕНОВЫХ КИСЛОТI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  $\alpha$ -ЭТИЛЕНОВЫХ ХЛОРАНГИДРИДОВ С  
АЛЛИЛОВЫМ СПИРТОМ

О.Б.Туркевич, Р.Г.Макитра

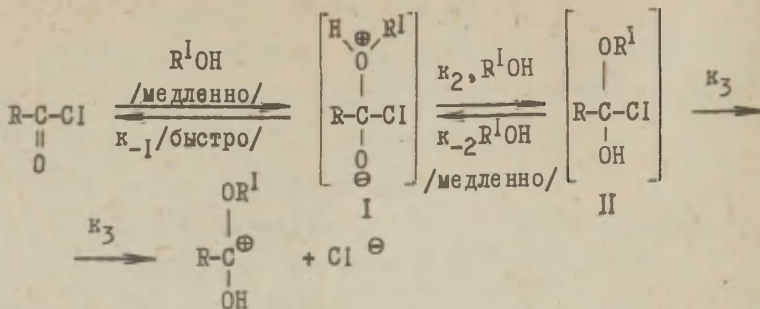
Львовский ордена Ленина политехнический институт  
Кафедра технологии основного органического  
и нефтехимического синтеза

Львов, УССР

Поступило 4 мая 1973 г.

Изучена кинетика алкоголиза хлорангидридов  $\alpha$ -этиленовых кислот аллиловым спиртом в среде ацетона и толуола и вычислены активационные параметры реакции. Показано, что порядок реакции по спирту изменяется от 1 до 2 в зависимости от количества спирта, находящегося в реакционной смеси. Влияние заместителей в ацильной составляющей подчиняется уравнению Тафта. Найдено значение  $\sigma^*$  для изопропенильной группы, которое равно +0,686. Высказано предположение, что алкоголиз  $\alpha$ -этиленовых хлорангидридов протекает в три стадии через образование промежуточного донорно-акцепторного комплекса.

Изучению кинетических закономерностей взаимодействия ацилхлоридов со спиртами посвящены многочисленные работы, однако существующие точки зрения относительно механизма реакции различны. В работе [1], где проведен критический обзор имеющихся данных по сольволизу ароилхлоридов, предложен механизм реакции, согласно которому первой стадией является образование реагентами донорно-акцепторного комплекса I; взаимодействуя со второй молекулой спирта, этот комплекс превращается в продукт присоединения - тетраэдрический комплекс II, переходящий в третьей стадии в протонизированную форму эфира:



Соответственно:

$$\frac{d[\text{RCOCl}]}{dt} = \frac{\text{к}_1\text{к}_2\text{к}_3 [\text{RCOCl}] \cdot [\text{R}^1\text{OH}]^2}{\text{к}_{-1}\text{к}_3 + \text{к}_{-1}\text{к}_{-2} [\text{R}^1\text{OH}] + \text{к}_2\text{к}_3 [\text{R}^1\text{OH}]}$$

В зависимости от полярности среды и влияния заместителей возможны различные соотношения величин констант, ведущие к видоизменениям, упрощающим уравнение скорости реакции.

Алкоголиз алифатических ацилхлоридов освещен лишь в нескольких работах. Согласно работе [2] порядок реакции этанолиза ацетилхлорида равен 1,4 в  $\text{CCl}_4$  и 2 в эфире. Во втором растворителе процесс протекает значительно медленнее, по-видимому, вследствие образования водородных связей спирт-эфир. При алкоголизе хлорангидрида триметилуксусной кислоты в эфире порядок реакции возрастает с повышением концентрации спирта от 1,8 до 2,6 [3]. Эти результаты вполне объяснимы с позиций механизма, предложенного в работе [1], согласно которому порядок реакции по хлорангидриду равен 1, а по спирту изменяется от 1 до 2 в зависимости от количества спирта в смеси и сольватирующей способности растворителя.

Вопрос об алкоголизе хлорангидридов  $\alpha$ -этиленовых кислот в литературе не освещен, хотя эфиры  $\alpha$ -этиленовых кислот имеют широкое практическое применение. Нами исследовались закономерности алкоголиза хлорангидридов  $\alpha$ -этиленовых кислот рядом спиртов и фенолов. В настоящей работе приведены кинетические закономерности взаи-

действия  $\alpha$ -этиленовых ацилхлоридов с аллиловым спиртом; для сравнения был изучен также алкоголиз насыщенных-ацетил- и бутирилхлоридов.

#### Экспериментальная часть

Хлорангидриды кислот были синтезированы действием  $\text{SOCl}_2$  на соответствующие кислоты [4]. Физические константы хлорангидридов  $\text{RCOCl}$  следующие (приведены  $R$ , т. кип.,  $n_D^{20}$ ):  $\text{CH}_3-$ , 51, 1,3896;  $\text{C}_3\text{H}_7-$ , 101, 1,4128;  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ , 76, 1,4340;  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$ , 124, 1,4476;  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ , 99, 1,4412;  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ , 50/48, 1,4442.

Аллиловый спирт и растворители предварительно обезвоживали, а затем ректифицировали. Их физические константы соответствовали литературным. Исследование кинетики проводили согласно следующей методики.

Опыты проводили в реакторе, термостатированном с точностью  $\pm 0,05^\circ$ , объемом 100 мл с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и магнитной мешалкой. В реактор помещали предварительно приготовленный раствор хлорангидрида, доводили до заданной температуры и приливали спирт, имеющий ту же температуру. Пробы для анализов отбирались с помощью капиллярной трубки, которую опускали через холодильник в реактор.

Пробу выливали в 15–20 мл предварительно прокипяченной и охлажденной дистиллированной воды. Непрореагировавший хлорангидрид практически мгновенно гидролизовался водой. Количества образовавшихся соляной и органической кислот определяли потенциометрическим титрованием 0,1 н раствором  $\text{NaOH}$ . По количеству органической кислоты определяли количество непрореагировавшего хлорангидрида. Каждый опыт проводили не менее двух раз.

В работе использовали серийный pH-метр типа ЛПИ-60м со стеклянным и каломельным электродами. Для регистрации кривой титрования был применен самопишущий прибор ЭПП-09. При автоматической записи титрованный раствор из бюретки пропускали непрерывно через длинный узкий капилляр ( $l = 100$  мм,  $d_{\text{отв}} = 0,1$  мм) со скоростью 2 мл/мин. По мере

снижения уровня в бюретке скорость истечения уменьшается и поэтому для точного определения положения скачка потенциала применяли приспособление, описанное в работе [5].

Таблица I

Взаимодействие кротонилхлорида с избытком аллилового спирта в толуоле при 20°.  $C_0 = 0,08$  г-моль/л.

Объемные проценты спирта в смеси								
10 / 1,691 г-моль/л:			20 / 3,089 г-моль/л:			30 / 4,417 г-моль/л		
t	C.10 <sup>2</sup>	K <sup>1</sup> .10 <sup>3</sup>	t	C.10 <sup>2</sup>	K <sup>1</sup> .10 <sup>3</sup>	t	C.10 <sup>2</sup>	K <sup>1</sup> .10 <sup>3</sup>
10	7,48	6,63	10	6,61	19,1	5	6,76	33,6
20	6,99	6,72	20	5,39	19,8	10	5,62	35,1
30	6,58	5,51	30	4,56	18,7	15	4,67	34,5
40	6,13	6,67	40	3,94	17,7	20	3,94	35,4
50	5,72	6,71	50	3,11	18,9	30	2,70	36,2
60	5,51	6,23	60	2,70	18,1	40	2,07	33,8
70	5,08	6,50	70	2,28	17,9	50	1,45	34,1
80	4,66	6,78	80	1,87	18,2	60	1,04	34,0
90	4,45	6,52	90	1,45	19,0			
100	4,02	6,89	100	1,23	18,7			
$K_{ср}^1 = 6,48 \pm 0,37$			$K_{ср}^1 = 18,79 \pm 0,64$			$K_{ср}^1 = 33,87 \pm 0,60$		

t - мин; C - моль/л; K<sup>1</sup> - мин<sup>-1</sup>

Для установления порядка реакции по хлорангидриду при избытке спирта были проведены опыты при 20° в среде толуола при начальных концентрациях кротонилхлорида  $C_0 = 0,080$  моль/л и аллилового спирта 1,691, 3,089 и 4,417 моль/л (10, 20 и 30% об.). Результаты представлены в таблице I. Порядок реакции по хлорангидриду, определенный графическим дифференцированием кинетических кривых, равен ~ 1. Константы скорости рассчитывали по уравнению первого порядка и определялись как среднее из 8-10 определений.

В связи с тем, что концентрация спирта значительно превышает концентрацию хлорангидрида, то  $[R^1OH] = const.$  Следовательно:

$$-\frac{d[\text{RCOCl}]}{dt} = k \cdot [\text{RCOCl}]^m \cdot [\text{R}^1\text{OH}]^n \approx k^1 [\text{RCOCl}]^m$$

Для вышеприведенных опытов начальные концентрации хлорангидрида одинаковые и логарифмируя выражение  $k^1 = k [\text{R}^1\text{OH}]^n$ , получим  $\lg k^1 = \lg k + n \lg [\text{R}^1\text{OH}]$ . По тангенсу угла наклона прямой в координатах  $\lg [\text{R}^1\text{OH}]$  и  $\lg k^1$  можно определить порядок реакции по спирту, который равен 1,8 (рис. 1).

Следовательно, суммарный порядок реакции в данном случае равен  $\sim 3$ , т.е. скорость реакции описывается уравнением:

$$-\frac{d[\text{RCOCl}]}{dt} = k [\text{RCOCl}] \cdot [\text{R}^1\text{OH}]^2.$$

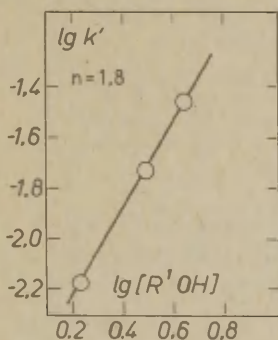


Рис. 1. Определение порядка реакции по спирту при алкоголизе кротонилхлорида избытком аллилового спирта.

Вероятно, в диапазоне соотношений кротонилхлорид : спирт от 1:1 до 1:10 порядок по спирту будет постепенно возрастать от первого до второго, а общий порядок реакции — с 2 до 3, что согласуется с предложенным в работе [1] механизмом алкоголиза ароматических ацилхлоридов.

При уменьшении соотношения спирт:хлорангидрид эта зависимость не сохраняется. Как показали наши исследования скорости алкоголиза при эквимолекулярном соотношении реагентов  $/C_0 = 1,360$  моль/л/, скорость реакции описывается суммарным уравнением второго порядка и порядок ее по спирту уменьшается до первого. Соответствующие результаты приведены в таблице 2. Кинетические кривые взаимодействия спрямляются в координатах  $1/C$  — время, а константы скоростей, рассчитанные по уравнению второго порядка, удовлетворительно сохраняют постоянные значения.

Таблица 2

Взаимодействие эквимолекулярных количеств кротонил-хлорида и аллилового спирта в толуоле.  $C_0 = 1,360$

t-ра	20°		30°		40°		50°			
	C	K.10 <sup>3</sup>	C	K.10 <sup>3</sup>	C	K.10 <sup>3</sup>	C	K.10 <sup>3</sup>		
10	1,214	8,92	1,020	24,5	5	1,064	47,2	3	1,009	85,5
20	1,093	8,98	0,803	25,5	10	0,824	47,9	6	0,804	84,7
30	0,995	8,99	0,676	24,8	15	0,688	47,9	10	0,631	84,9
40	0,879	8,95	0,538	25,3	20	0,591	47,9	12	0,567	85,8
60	0,785	8,98	0,444	25,3	30	0,465	47,5	15	0,494	86,0
75	-	-	0,378	25,5	40	0,376	48,0	20	0,410	85,0
90	0,648	8,98	0,377	24,8	50	0,321	47,4	25	0,351	84,5
120	0,556	8,96	-	-	-	-	-	-	-	-
K <sub>ср</sub> = 8,9 ± 0,1		25,1 ± 0,5		48,0 ± 0,2		84,9 ± 0,9				

- мин.; C - моль/л; K - л/моль.мин.

Для сравнения относительной реакционной способности различных ненасыщенных хлорангидридов, нами изучался их алкоголиз аллиловым спиртом при эквимолекулярном соотношении реагентов и начальной концентрации  $C_0 = 1,360$  моль/л в среде толуола или ацетона. Предварительно проведенные опыты показали, что в условиях эксперимента не происходит полимеризации  $\alpha$ -этиленовых соединений. Константы скорости рассчитаны по уравнению второго порядка и определялись, как среднее из 8-15 измерений. Активационные параметры рассчитаны графически, а также по уравнению Аррениуса.

Результаты кинетических измерений представлены в таблице 3. Корреляционные параметры рассчитаны по методу наименьших квадратов, оценка точности кинетических измерений производилась методами математической статистики при надежности 0,95.

Таблица 3

Алкоголиз хлорангидридов  $\text{RCOCl}$  аллиловым спиртом

R	К. $10^3$ при температур.				E	$\Delta H^\ddagger$	$-\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	lgA
	20°	30°	40°	50°					
в толуоле									
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	3,62 $\pm 0,15$	5,90 $\pm 0,3$	12,1 $\pm 0,2$	20,7 $\pm 0,6$	11,1	10,5	37,3	21,4	5,44
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$	8,9 $\pm 0,1$	25,1 $\pm 0,5$	48,0 $\pm 0,2$	84,9 $\pm 0,9$	13,8	13,2	31,0	22,3	8,25
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$	1,1 $\pm 0,2$	2,0 $\pm 0,2$	3,3 $\pm 0,4$	5,7 $\pm 0,3$	10,7	9,5	47,2	23,3	4,57
в ацетоне									
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	1,4 $\pm 0,2$	2,4 $\pm 0,4$	3,7 $\pm 0,4$	-	8,8	8,2	51,6	23,3	3,72
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$	2,1 $\pm 0,1$	2,8 $\pm 0,2$	5,2 $\pm 0,3$	-	8,5	7,9	43,4	20,6	3,66
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$	0,4 $\pm 0,2$	0,6 $\pm 0,1$	1,1 $\pm 0,2$	-	8,6	8,0	54,7	24,1	2,46
R	К. $10^3$ при температур.				E	$\Delta H^\ddagger$	$-\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	lgA
	5°	10°	15°	20°					
в толуоле									
$\text{CH}_3-$	37,8 $\pm 0,3$	57,3 $\pm 0,5$	78,8 $\pm 0,9$	118 $\pm 2$	12,1	11,5	31,6	20,8	8,10
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	35,6 $\pm 0,4$	55,0 $\pm 0,8$	81,3 $\pm 1,5$	122 $\pm 4$	13,1	12,5	28,1	20,7	8,86

## Обсуждение результатов

Как видно из табл.3 скорость алкоголиза хлорангидридов в толуоле выше, чем в ацетоне. Скорость реакции как в одном, так и в другом растворителе возрастает в ряду: этакрилилхлорид  $\ll$  метакрилилхлорид  $<$  акрилилхлорид  $<$  кротонилхлорид. Хлорангидрид этакриловой кис-

лосты в условиях проведения опытов практически не взаимодействует с аллиловым спиртом и поэтому данные для него в таблице не приведены.

Различие в скоростях алкоголиза  $\alpha$ -этиленовых хлорангидридов в ацетоне и толуоле обусловлено в первую очередь величиной энергии активации, что, по-видимому, вызвано специфической сольватацией спирта в ацетоне. Как в ацетоне, так и в толуоле величина энтропии активированного состояния изменяется в том же порядке, что и скорость реакции, т.е. наибольшее значение  $\Delta S^\ddagger$  характерно для хлорангидрида кротоновой кислоты; следовательно, пространственные требования к образованию активированного комплекса возрастают в ряду: кротонилхлорид < акрилилхлорид < метакрилилхлорид.

$\alpha$ -Этиленовые ацилхлориды реагируют со спиртом значительно медленнее, чем насыщенные: время полупревращения при 20° для кротонилхлорида составляет 82 мин., а для бутирилхлорида - 6 мин. Таким образом, наличие двойной связи в молекуле хлорангидрида кислоты сильно снижает скорость алкоголиза. Так как величины энергии активации для бутирилхлорида и кротонилхлорида практически одинаковы (13,1 и 13,8 ккал/г-моль), то различие в скоростях алкоголиза обусловлено в основном величиной энтропии активированного состояния. В результате сопряжения  $\pi$ -электронов двойной связи с электронами карбонильного кислорода в молекуле  $\alpha$ -этиленового ацилхлорида затрудняется атака молекулой спирта. Возможно и другое объяснение понижения активности ненасыщенных ацилхлоридов. Если алкоголиз протекает в три стадии согласно [1], то на стадии образования донорно-акцепторного комплекса наличие избытка  $\pi$ -электронов двойной связи должно уменьшить акцепторную силу ненасыщенного хлорангидрида по сравнению с насыщенным, тем самым понижая константу равновесия образования комплекса хлорангидрид-спирт.

Для алкоголиза хлорангидридов кислот в среде толуола применима корреляция констант скоростей уравнением Тафта (рис. 2). Величины констант заместителей  $\sigma^*$  взяты по [6].

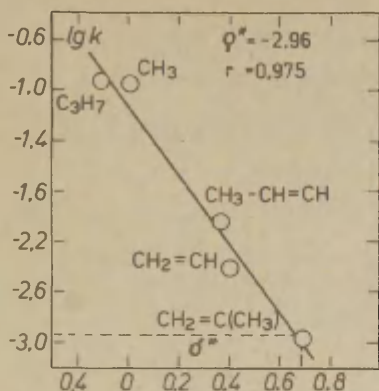


Рис.2. Зависимость  $\lg k$  от  $\sigma^*$  для алкоголиза ацилхлоридов алиловым спиртом в толуоле при  $20^\circ$ .

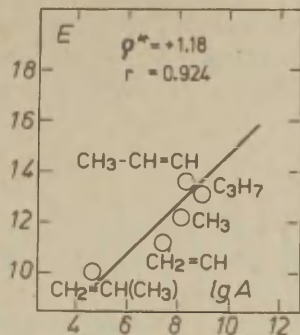


Рис.3. Зависимость  $E - \lg A$  для алкоголиза ацилхлоридов алиловым спиртом в толуоле.

Стандартное отклонение  $s = 0,980$ ; коэффициент корреляции  $r = 0,975$ ; константа реакции  $\phi^* = -2,96$ . Как и следовало ожидать, хорошее соблюдение корреляционного уравнения приводит к наличию линейной зависимости между  $\lg A$  и  $E$  для алкоголиза алифатических ацилхлоридов (рис. 3). В связи с этим на основании наших данных вычислено значение  $\sigma^*$  для заместителя  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ , которое равно  $+0,686$  (рис.2).

#### Механизм реакции

Реакционная способность алифатических ацилхлоридов возрастает в ряду заместителей, противоположном для гидролиз аналогичных алкилхлоридов [7], идущем по механизму  $S_N1$ . Общий порядок реакции алкоголиза алифатических хлорангидридов изменяется от 1 до 2 в зависимости от соотношения реагентов, что несовместимо с механизмом  $S_N2$ . Вероятно, алкоголиз будет протекать по механизму, принятому для ароилхлоридов [1] в три стадии через образование донорно-

акцепторного комплекса.

В дальнейших наших сообщениях будут представлены результаты кинетических исследований влияния структуры спирта или фенола на скорость алкоголиза  $\alpha$ -этиленовых ацилхлоридов, а также влияние на процесс природы растворителя.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Minato Hiroshi, Bull.Chem.Soc.Japan, 37, N3, 316, 1964.
- [2] R.F.Hudson, B.Saville, J.Chem.Soc., 1955, 4121.
- [3] Kivienen Antti, Suomen.kem., 38, N10, B209, 1965.
- [4] Б.М.Довбенчук, Я.Н.Пириг, Я.А.Середницкий, Д.К.Толпоко, Авт.свид.СССР 223087, 1966; Бюлл.изобр. 1968, № 24.
- [5] Я.Н.Пириг, Автореферат канд.дисс., Львов, 1971.
- [6] В.И.Минкин, Ю.А.Жданов, Корреляционный анализ в органической химии, изд. Ростовск.госунив., 1966.
- [7] Р.В.Сендега, Автореферат канд.дисс., Львов, 1971.

Alcoholysis of  $\alpha$ -Ethylene Acid Chlorides

I. Interaction of  $\alpha$ -Ethylene Acid Chlorides  
with Allyl Alcohol

O.E. Turkevich, R.G. Makitra

Lvov Polytechnical Institute, Chair of  
Technology of Basic Organic and Oilchemical  
Synthesis, Lvov Ukr.SSR.

Received May 4, 1973

S u m m a r y

The study of kinetics of alcoholysis of chloranhydrides of  $\alpha$ -ethylene acids by allyl alcohol in acetone and toluene was close and the activation parameters of reaction calculated. It was pointed that the order of reaction by alcohol had change from 1 to 2 depending on the quantity of alcohol present in the reaction mixture. The influence of substituents in acyl component has submit to the equation of Taft. It was found that the value of  $\sigma^*$  for isopropenyl group equales to + 0.686. It was supposed that the alcoholysis of  $\alpha$ -ethylene chloranhydrides proceeded in three stages through the formation of intermediate donor-acceptor complex.

ДИЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ  
СЕРНОГО АНГИДРИДА

Б.В.Пассет, А.П.Мельник, Л.М.Елагин, Г.М.Гаевой

Ленинградский химико-фармацевтический институт,  
кафедра химии и технологии лекарственных веществ,  
Ленинград, П-22, ул.проф.Попова, д.4/6.

Поступило 23 мая 1973 г.

Методом диэлектрометрического титрования измерены дипольные моменты комплексов ( $\mu_{\kappa}$ ) серного ангидрида и ряда простых эфиров. По аддитивной схеме вычислены дипольные моменты образовавшихся донорно-акцепторных связей ( $\mu_{\text{дг}}$ ), а также степень переноса заряда от донора к акцептору. Проведена оценка термодинамических величин реакций комплексообразования. Показано, что  $\mu_{\text{дг}}$  удовлетворительно коррелируют с индукционными константами Тафта ( $\sum G^{\pm}$ ) доноров и теплотами образования комплексов. Установлена корреляционная зависимость условной меры основности ( $\Delta \nu \text{ см}^{-1}$ ) и теплот образования комплексов со степенью переноса заряда.

Ранее нами было показано /1/, что серный ангидрид с  $\pi$ -донорами образует прочные комплексы с переносом заряда. В данной работе методом диэлектрометрического титрования /2/ изучались процессы комплексообразования и свойства комплексов простые эфиры-серный ангидрид.

На рис. I приведены некоторые кривые в координатах  $\Delta \epsilon - C_{SO_3}$ , где  $\Delta \epsilon$  - изменение диэлектрической проницаемости эфиров в четыреххлористом углероде при добавлении серного ангидрида. Величины дипольных моментов комплексов ( $\mu_k$ ), найденные экстраполяцией по Хедестранду, приведены в таблице I.

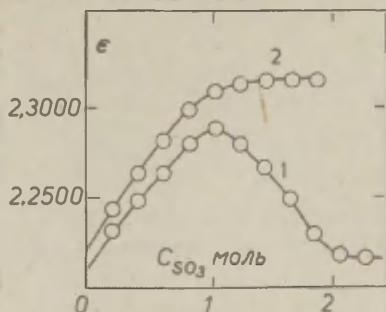


Рис. I. Зависимости диэлектromетрического титрования диоксана (I) и *n*-дибутилового эфира (2) серным ангидридом в среде  $CCl_4$ .

Можно представить, что донорно-акцепторная связь в комплексах осуществляется в результате переноса одного из электронов неподеленной пары атома кислорода на атом серы. Способность атома серы в молекуле  $SO_3$  образовывать дополнительную связь была показана ранее /3/. Для интерпретации значений дипольных моментов комплексов необходимо учесть направление векторов связей. Валентные углы в кислородных соединениях серы меняются при переходе от  $SO_3$  к  $SO_3^-$  ( $SO_3^{--}$ ) и  $SO_4^{--}$  (симметрия  $D_{3h}$ ,  $C_{3v}$  и  $T_d$  соответственно) /3/. Работами Е.Н.Гурьяновой с сотр. /4/ показано, что в донорно-акцепторных соединениях наблюдается изменение конформации акцептора в сравнении с исходным состоянием. Если бы валентные углы серы в комплексах располагались по направлению ребер четырехугольной пирамиды, то  $\mu_k$  составил бы больше 10 Д, так как  $\mu_{S-O}$  оценивают равным 3,68 Д /5/. Как видно из таблицы I, определенные нами значения  $\mu_k$  составляют примерно 3 Д. Известно, что молекула  $SO_3$  имеет плоскую структуру /3/. Декстером /6/ показано, что плоская структура сохраняется и в молекуле *p*-толуолсульфокислоты. Од-

Таблица I

Дипольные моменты и термодинамические величины комплексов серного ангидрида с эфирами \*)

№ п/п	$\mu_{\kappa}$ D	$\mu_{\text{га}}$ D	$\lg K_p$	$-\Delta S$ кал моль <sup>о</sup> к	$-\Delta F$ ккал моль	$\Delta H$ ккал моль	$\bar{\sigma}$
1. Этиловый эфир	2,72	5,54	2,934	183	4,0	50,5	0,642
2. н-Дибутиловый эфир	3,11	5,89	3,472	197	4,73	54,0	0,689
3. Изопропиловый эфир	3,34	6,12	2,40	199	3,27	56,0	0,715
4. $\beta, \beta'$ -Дихлор-диэтиловый эфир	0,55	2,31	3,67	86,7	5,0	20,8	0,27
5. Тетрагидрофуран	3,4	5,72	2,347	212	3,2	59,9	0,669
6. Диоксан	3	6,7	4,023	125	5,5	41,8	0,784
7. трет-Дибутиловый эфир	3,75	6,8	-	-	-	62,5	0,81

\*) Номера точек на графиках соответствуют номерам в таблице I.

нако, простой подсчет по векторной схеме дипольных моментов донорно-акцепторных связей при допущении плоской структуры показывает, что в этом случае  $\mu_{\text{га}}$  примерно равен  $0,6+1,3$  Д, что противоречит литературным данным. Так, для комплексов  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{BF}_3$  с эфирами найдено, что  $\mu_{\text{га}} = 5+8$  Д /7/. По предположению Баумгартена /9/ в комплексных соединениях серного ангидрида один из атомов кислорода молекулы  $\text{SO}_2$  заряжен отрицательно. С другой стороны, дипольный момент группы  $\text{SO}_2^-$  в сульфито-кислотах оценен в 3,7 Д /8/. Потому в приближении можно принять; что и в комплексных соединениях с эфирами серный ангидрид обладает этими же свойствами. Известно /10/, что с понижением симметрии молекулы увеличивается ее реакционная способность. Серный ангидрид значительно более акти-

вен в реакциях сульфирования, чем его комплексные соединения /II/. Это подтверждает переход группы  $SO_3$  в комплексах из плоской  $D_{3h}$  в  $C_{3v}$  конформации, так как ранее показано /II/, что сульфаты (симметрия  $Td$ ) сульфированием действием не обладают. В соответствии с представлениями Длаффе /I2/ для изучаемых координационных соединений можно предположить структуру, в которой группа  $SO_3^-$  является тригональной пирамидой. Что касается дипольных моментов доноров, то принято /7/, что дипольные моменты эфиров расположены под углом  $138^\circ$  к направлению донорно-акцепторной связи. Вклад, вносимый донорной частью в  $\mu_{\alpha}$  можно легко вычислить. Длины межмолекулярных связей  $S \dots O$  в исследуемых комплексах, как и в случае комплексов с  $AlBr_3$ ,  $SrCl_4$  и др. /7/, приравнены сумме ковалентных радиусов атомов. Все это дает основание предположить следующую схему направления векторов в комплексах эфир  $\sim SO_3^-$ :

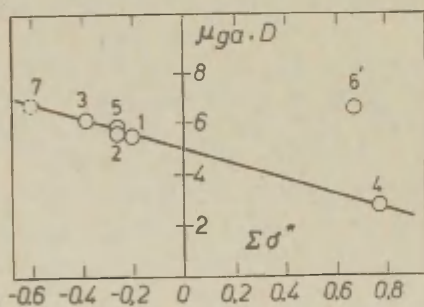
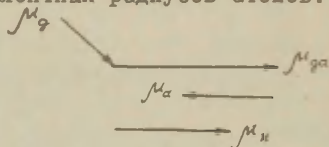


Рис.2. Корреляционная зависимость дипольных моментов донорно-акцепторных связей ( $\mu_{\alpha}$ ) и индукционных констант Тафта ( $\Sigma \sigma^*$ ) доноров.

В таблице I приведены вычисленные дипольные моменты донорно-акцепторных связей ( $\mu_{\alpha}$ ), которые удовлетворительно коррелируют (рис.2) с суммами констант заместителей Тафта ( $\Sigma \sigma^*$ ) эфиров:

$$\mu_{\alpha} = - 3,134 \Sigma \sigma^* + 4,944 \quad (I)$$

Величину дипольного момента группы  $SO_3$  в комплексах можно оценить, исходя из прямолинейной зависимости между  $(\mu_{\alpha} + \mu_{ga})$  и ранее найденными  $\Delta H$  теплотами их образования. Прямая  $\Delta H - (\mu_{\alpha} + \mu_{ga})$  отсекает на оси ординат отрезок, равный  $\approx 3,7$  Д (рис.4), т.е. величину, совпадающую с дипольным моментом группы  $SO_3^-$  в сернических кислотах. На основании этого можно сделать вывод о том, что полярность связи сера-кислород в  $SO_3$  при комплексообразовании меняется незначительно.

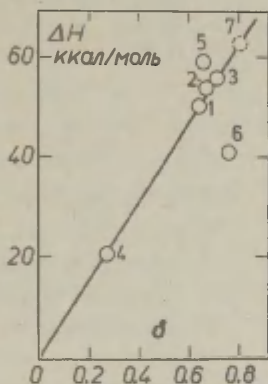


Рис.3. Зависимость теплот образования комплексов ( $\Delta H$ ) и степени переноса заряда ( $\bar{\sigma}$ ).

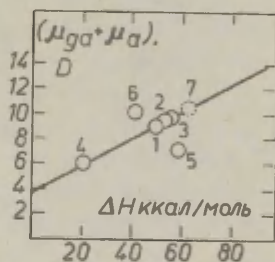


Рис.4. Зависимость теплот образования комплексов ( $\Delta H$ ) и суммой  $(\mu_{\alpha} + \mu_{ga})$ .

Приведенные в таблице I значения степени переноса заряда ( $\bar{\sigma}$ ) вычислялись по формуле

$$\bar{\sigma} = \frac{\mu_{ga}}{e d} \quad (2),$$

где  $e$  - заряд электрона и  $d$  - длина связи. Как свидетельствуют эти данные, между параметрами  $\bar{\sigma}$  и  $\Delta H$ , наблюдается симпатное изменение (рис.3). Уравнение прямой, найденное методом наименьших квадратов, имеет вид:

$$H = 79,96 \frac{\mu_{ga}}{ed} \quad (3).$$

Ранее нами показана зависимость между теплотами образования донорно-акцепторных связей и величинами  $\Delta\nu$  см<sup>-1</sup>, характеризующих основность донорных молекул /1/. Интересно было выявить существование подобной зависимости между  $\Delta\nu$  и  $\bar{\sigma}$ . Как оказалось, для комплексов SO<sub>3</sub>-эфир имеет место корреляция этих параметров (рис.5). Уравнение прямой принимает вид:

$$\Delta\nu = 110,3 + 24,65 \frac{\mu_{ga}}{ed} \quad (4)$$

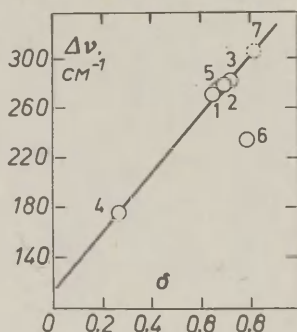


Рис.5. Корреляционная зависимость  $\Delta\nu$  см<sup>-1</sup> доноров и степени переноса заряда ( $\bar{\sigma}$ ) в комплексах.

Подтверждением зависимости может служить тот факт, что по значению  $\mu_{ga}$  для комплекса трет.дибутиловый эфир-SO<sub>3</sub>, найденного экстраполяцией функции ( $\mu_{ga} - \Sigma G^*$ ), оценена основность (в единицах  $\Delta\nu$  см<sup>-1</sup>) трет.дибутилового эфира равная 315 см<sup>-1</sup>, что совпадает с литературными данными 313 см<sup>-1</sup> /12/.

Используя методику, описанную в работе /13/, по данным диэлектromетрического титрования мы попытались оценить величины констант равновесия реакций образования комплексов и их термодинамические параметры (табл.1). Предварительно для оценки возможности использования данных по теплотам образования комплексов было проведено диэлектromетрическое титрование диоксана серным ангидри-

Таблица 2

Параметры корреляций

Зависимость	$\rho$	$r$	S
$M = f(\sum G^*)$	-3,134	0,912	0,0626
$\Delta H = f(\bar{\sigma})$	79,96	0,978	2,88
$\Delta V = f(\bar{\delta})$	246,7	0,999	4,56

дом при различных температурах. На его основе вычислен тепловой эффект реакции, который оказался равным 42,6 ккал/м. Теплота комплексообразования, полученная калориметрическим методом составляет 41,9 ккал/м. Хорошая сходимость полученных значений позволяет использовать данные калориметрии и диэлектрометрии для оценки термодинамических величин реакций и их констант равновесия ( $K_p$ ) (таблица I). Отрицательные численные значения изменения свободной энергии ( $\Delta F$ ) указывают на термодинамическую разрешенность подобных взаимодействий, а величины  $K_p$  - на значительный сдвиг реакции в сторону образования конечных продуктов.

Авторы выражают глубокую благодарность Е.Н.Гурьяно - вой, И.П.Ромму, С.С.Шербаковой за ценные советы и консультации.

#### Литература

1. А.П.Мельник, Б.В.Пассет, А.А.Аловяйников, Г.М.Гаевой, РСОС, т.10 (1973).
2. Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, ИОХ, 32, 12 (1962).
3. М.А.Порай-Козиц, С.П.Монов, И.С.Х., 5, 474 (1964).
4. И.Г.Арзаманова, Е.Н.Гурьянова, ИОХ, 34, 1157 (1966).
5. *Y. Rabinet, P. Dagnac, F. Chim Phys.*, 68, 705 (1971).
6. *D. D. Dexter, Z. Kristallogr.*, 134, 350 (1971).
7. Е.Н.Гурьянова, Усп. химии, 37, 1981 (1968).

8. R.D. Bell, *J. A. Wright, Trans. Faraday Soc.*,  
 57, 1377 (1961).
9. A. Baumgarten, *Ber.*, , 598, 1979 (1926).
10. Г. Длаффе, М. Орчин, Симметрия в химии, М., 1967.
11. Э. Е. Дильберт, Сульфирование органических соединений. М., 1969.
12. Б. А. Трофимов и др., РСОС, 8, в. 4 (1971).
13. И. Г. Арзаманова, Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн,  
 ДАН СССР, 155, 1391 (1964).

Dielectrometric Investigation of Complexes  
 of Sulphuric Anhydride

B. V. Passet, A. P. Melnik, L. M. Yelagin,  
 G. M. Gayevoy

Leningrad Chemico-Pharmaceutical Institute,  
 Leningrad

Received May 23, 1973

S u m m a r y

Making use of dielectrometric titration the dipole moments,  $\mu_k$ , of the complexes of sulphuric anhydride with various ethers were measured. By an additive scheme the dipole moments,  $\mu_{ga}$ , for electron-donating-withdrawing bonds as well as the degree of the electron transfer from the donor to the acceptor were calculated. An estimation of the thermodynamical quantities for the complex-formation was carried out.

The  $\mu_{ga}$  values could be correlated with the Taft inductive constants,  $\sum \sigma^{*k}$ , for donors as well as with the formation heat of complexes. A linear correlation between the conventional measure of basicity of donors,  $\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$ , and the formation heat of complexes with the degree of the charge transfer could be established.

ON THE  $p-\pi$  AND  $\pi-d$  BONDING CONTRIBUTION TO  
THE BASICITY OF  $\alpha, \beta$ -UNSATURATED SULPHIDES<sup>\*</sup>

B.A. Trofimov, N.I. Shergina, E.I. Kositsyna,  
E.P. Vyalykh, S.V. AMOSSOVA, N.K. Gusarova, M.G. Voronkov

Institute of Organic Chemistry  
Siberian Division of Ac. Sc. USSR, Irkutsk

Received June 25, 1973

The relative basicities (RB) of various organo-sulphides have been correlated with sums of inductive, hyperconjugative and steric constants of the radicals. The shift of the phenol OH stretching frequency upon hydrogen bonding to relevant sulphide in  $CCl_4$  solution served as a measure of RB. The used series includes 40 sulphides with alkyl, vinyl, alkynyl-1, aryl, benzyl and allyl radicals as well as some cyclic sulphides and diethyl disulphide. The multiple regression parameters show that RB of sulphides is mostly related to an inductive effect and can well be approximated by the linear regression having only the sum of the inductive substituent constants as an argument. Aromatic,  $\alpha, \beta$ -ethylenic,  $\alpha, \beta$ -acetylenic and cyclic sulphides do not break the net correlation. All deviations bear a chance character. The hyperconjugation and steric terms are rather small and hardly statistically certain.

<sup>\*</sup> This paper was prepared (but not delivered) for V Symposium on Organic Sulphur Chemistry (Lund, June 5-9, 1972).

The results lead to the recapitulation that neither  $p-\pi$  nor  $\pi-d$  bonding do substantially contribute to the sulphide basicity, at least measured with respect to phenol as a reference acid.

The aim of this work is to gain a clearer understanding of the effects operating in  $\alpha, \beta$ -unsaturated sulphides. It is conventional now that in these compounds there should appear the conjugation of two types. The first is the overlapping of lone  $3p$  electron pairs of sulphur with antibonding orbitals of the neighbouring unsaturated fragment ( $p-\pi$  conjugation<sup>38</sup>). The second is the back donation from the unsaturated bond to  $3d$  orbitals (or  $4s$  orbital) of the sulphur atom ( $\pi-d$  conjugation<sup>38\*</sup>).

If these effects actually take place and if they are strong enough, they should show up in various properties of  $\alpha, \beta$ -unsaturated sulphides, especially in those strictly related to the electron density on the sulphur atom. It is the basicity that could be considered as one of such properties.

Today we have possibilities to estimate the relative basicity of weak organic bases rather accurately with the help of IR-technique using the shift of stretching frequency of a convenient proton-containing compound which forms H-bonding with bases in question. This method, firstly proposed by Gordy<sup>1</sup>, is known to be not so tedious but rather sensitive.

In this work we chose phenol as a reference donor of proton. The IR-spectra in the  $3,000 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$  region were registered with the UR-20 instrument (Zeiss, Jena). There have been used  $\text{CCl}_4$  solutions, the sulphide concentration being in the range of  $0.2-0.5 \text{ mol/litre}$  and the phenol concentration being  $0.02 \text{ mol/litre}$ . Under these conditions

---

<sup>38</sup> denoted also as  $p_{\pi} - p_{\pi}$  conjugation

<sup>38\*</sup> denoted also as  $p_{\pi} - d_{\pi}$  conjugation

the shift value ( $\Delta\nu$ ) is found to be practically independent of self-associating effects of both sulphides and phenol. So the shift of the phenol O-H stretching frequency upon hydrogen bonding to relevant sulphide served as a quantitative measure of relative basicity.

In Table I there are shown the structures of sulphides used and the shift values obtained. As this Table shows the series studied includes organosulphides of various types having alkyl, vinyl, alkynyl, aryl, benzyl, allyl, chlorovinyl radicals as well as more complicated compounds, some cyclic sulphides and one disulphide (diethyl disulphide).

However, no interaction of the conjugation nature and the like might be found out by straight comparing of these data because of either interfering of the inductive effects or possible involving of some other effects.

It is the correlation analysis that lends us hope to gain some more information from these figures. The relative basicities ( $\Delta\nu$  values) shown in Table I have been correlated with sums of inductive ( $\sum\sigma^*$ ), hyperconjugative ( $\sum\Delta n^\dagger$ ) and steric ( $\sum E_s^\circ$ ) constants of radicals. The approximate values of steric constants derived by structural analogy were ascribed to the radicals for which there are no  $E_s^\circ$  values in literature. Other details of this correlation treatment have been described in our previous paper<sup>4,5</sup>. The appropriate least square regression analyses were carried out according to a special computer program. So the following equation coefficients, their variances and the coefficients for pair (r) and multiple (R) correlation have been computed:



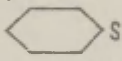
$$\Delta\nu = 218(12)/10 - 88(4)/2 \cdot \sum\sigma^* + 3(2)/0.5 \cdot \sum\Delta n + 3(3)/2 \cdot \sum E_s^\circ \quad (1)$$

$$R = 0.97, \quad r_{\sigma^*} = -0.97, \quad r_{\Delta n} = 0.52, \quad r_{E_s^\circ} = -0.18$$

<sup>†</sup>  $n = n_H + 0.4n_C$ , where  $n_H$  and  $n_C$  are numbers of C-H and C-C bonds in  $\alpha$ -position of radical.

Table 1

The  $\Delta\nu$  shifts for sulphides H-bonded to phenol

No	Sulphide	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
1	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	227
2	$\text{CH}_3\text{SCH}=\text{CH}_2$	164
3		224, 248 <sup>a</sup> , 243 <sup>b</sup>
4	$\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$	237
5	$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{S}$	123
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}=\text{CH}_2$	175
7		274, 262 <sup>a</sup> , 277 <sup>b</sup>
8	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	242
9	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SCH}=\text{CH}_2$	173
10	<i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{SCH}=\text{CH}_2$	189
11	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	227
12		244 <sup>a</sup>
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_3\text{H}_7\text{-i}$	254
14	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{S}$	216
15	$\text{HC}\equiv\text{CSC}_4\text{H}_9\text{-i}$	76
16	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SCH}=\text{CH}_2$	172
17	<i>t</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{SCH}=\text{CH}_2$	202
18	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$	245
19	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_4\text{H}_9\text{-i}$	254
20	$(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$	256
21	$\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_5$	172

No	Sulphide	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
22	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSC}_4\text{H}_9$	107
23	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}=\text{CH}_2$	140
24	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_5$	180
25	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	248
26	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	176
27	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	175 <sup>c</sup>
28	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	122
29	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}$	179
30	$\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_4\text{H}_9$	156 <sup>d</sup> , 226
31	$\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_6\text{H}_5$	149 <sup>l</sup>
32	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$	143
33	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{CH}_2$	213
34	$\text{C}_4\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	154 <sup>e</sup>
35	$\text{CHCl}=\text{CHSC}_2\text{H}_5$	130
36	$\text{CHCl}=\text{CHSC}_4\text{H}_9$	129
37	$\text{CHCl}=\text{CHSC}_3\text{H}_7$	136
38	$\text{CHCl}=\text{CHSC}_4\text{H}_9\text{-i}$	131
39	$\text{CCl}_2=\text{CHSC}_3\text{H}_7\text{-i}$	132 <sup>f</sup>
40	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{SCH}=\text{CH}_2$	182 <sup>g</sup>

- a) Refer.<sup>2</sup>; b) Refer.<sup>3</sup>; c) 80% of trans-isomer in mixtures, for mixtures with 70% and 30% of trans-isomer  $\Delta\nu$  equals to 174 and 176  $\text{cm}^{-1}$ , respectively; d) for the oxygen atom; e) two overlapping bands; f) synthesized by A.N. Mirskova and E.F. Zorina; g) synthesized by N.N. Vlasova and F.P. L'vova

In Fig 1 the net dispersions are shown in brackets, contributions due to experimental error in the range of  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  are in square brackets.

As it follows from the results obtained for the series as a whole the basicity-structure relation of sulphides can be well approximated by the linear equation having only the sum of the inductive substituent as an argument. The hyperconjugation and steric terms in the overall equation are round to be very small and statistically nonsignificant (after usual criteria). It should be pointed out that the exclusion of all  $\alpha, \beta$ -unsaturated sulphides and some sulphides with unreliable substituent constants does not lead to better correlation indices:

$$\Delta \nu = 230(8)/27 \cdot \sum V - 90(4)/2 \cdot \sum \sigma^+ + \\ + 0.8(2)/1 \cdot \sum \Delta \eta - 0.5(2)/1 \cdot \sum E_s^0 \quad (2)$$

After a strict statistical approach all deviations have a random nature. Therefore the inductive effect gives rise to most notable changes in the basicity of sulphides:

$$\Delta \nu = 227 - 90 \cdot \sum \sigma^+; \quad r = 0.98 \quad (3)$$

So the p- $\pi$  and  $\pi$ -d bonding do not impose upon the sulphide basicity. This conclusion is well illustrated by the relevant  $\Delta \nu - \sum \sigma^+$  plot (Fig.1). But the question could arise whether this approach is really suitable to identify such effects as the p- $\pi$  and  $\pi$ -d bonding. To answer this question it is necessary to refer to the analogous treatment of the relative basicity ( $\Delta \nu$  shift obtained under the same conditions) of 79 ethers<sup>5</sup>. There were used plenty of  $\alpha, \beta$ -ethylenic ethers, some aryl, benzyl, allyl, chlorovinyl, acetylenic and other ethers as well. The data treatment after the procedure above has clearly shown a splitting of the rough net correlation into two closer ones: The first includes all saturated and cyclic ethers, the second (more scattered) - the vinyl and aryl

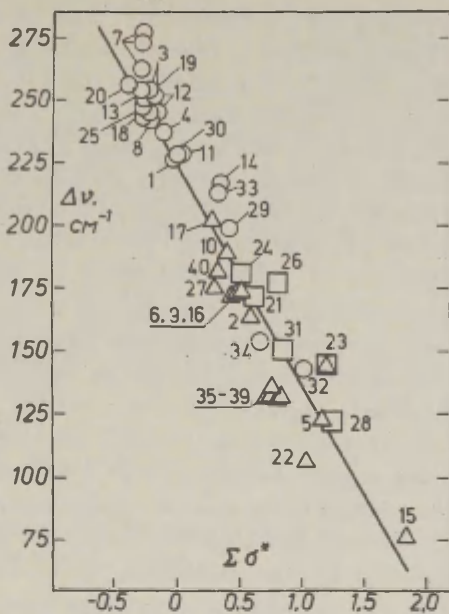


Fig. 1. The relative basicity ( $\Delta\nu$ ) vs inductive effect ( $\Sigma\sigma^*$ ) for sulphides.

- - the saturated and other sulphides excluding  $\alpha, \beta$ -unsaturated ones;
- ▲ -  $\alpha, \beta$ -ethylenic and  $\alpha, \beta$ -acetylenic sulphides;
- - aryl sulphides.

The numbers are the same as in Table I.

ones. This splitting has previously<sup>5-7</sup> been interpreted as the p- $\pi$  conjugation interference occurring in  $\alpha, \beta$ -unsaturated ethers. Thus, this approach is sufficient to identify the p- $\pi$  bonding (if it is actually existing) in the weak bases. Moreover, the correlation indices for the equation, obtained by excluding all  $\alpha, \beta$ -unsaturated ethers and other unreliable representatives of the series, leave no doubt that the 'hyperconjugative' effect also influences the basicity of ethers. In spite of the fact that the contribution of this effect is proved to be by one power of ten smaller than the inductive effect, the relevant term in the correlation equation is statistically certain and we cannot neglect it.

Let us turn back to the sulphides. The coefficient dispersion of the equations (Eqs.(1),(2)) derived is nearly the same as the contribution due to experimental error. It means no other effects (besides the inductive effect) influence the basicity of the sulphides, at least no one can be proved within the measurement precision used. This conclusion is in accordance with our preliminary findings<sup>8,9</sup>. If there are such effects on the sulphide basicity as p- $\pi$  and  $\pi$ -d conjugation, hyperconjugation, gem-conjugation, FBI-strains, and the like, they cannot be followed distinctly by the hydrogen bond formation of sulphides with phenol without improving the measurement precision. Indeed, after statistics, all particular deviations from the relationship (Fig.1) are found to bear a chance character and therefore cannot be accounted for any extraordinary intrinsic interaction. But the chemist never misses the chance of making some speculations over these deviations.

Some allyl and benzyl sulphides deviate towards a stronger basicity. Perhaps, there is an additional effect already known as a gem-conjugation (partial transfer of  $\pi$ -electron density to the unoccupied orbitals of the sulphur atom through the space).

The point of vinyl phenyl sulphide which was checked

many times also pitches considerably over the parent correlation line. In this case the basicity increase may be caused by "switching on" the  $\pi$ -d conjugation due to the electron acceptor effects of the phenyl radical.

It is also conceivable that the electron-withdrawing substituents in the vinyl group might provoke the p- $\pi$  bonding and so lowering the basicity. This is sustained by observed negative deviations for  $\beta$ -chlorovinyl sulphides and  $\beta$ -phenyl vinyl ethyl sulphide.

Further checking of this assumptions will prove whether statistical or chemical approach is better. All we can do now is to recapitulate that neither p- $\pi$  nor  $\pi$ -d bonding substantially contribute to the  $\alpha, \beta$ -unsaturated sulphide basicity, at least to a basicity measured with respect to phenol as a reference acid.

We acknowledge the cooperation of O.N.Vylegjanin in the regression analysis work.

#### R E F E R E N C E S

1. W. Gordy, P.C. Martin, Phys.Rev., 52, 1075 (1937).
2. E. Lippert and H. Prigge, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 67, 554 (1963).
3. J.K. Stille and J.A. Empen, J.Polym.Sci., A-1, 5, 273 (1967).
4. B.A. Trofimov, G.A. Kalabin, O.N. Vylegjanin, Organic Reactivity (ed. by Tartu State University, USSR), vol. VIII, issue 4 (30), 956 (1971).
5. B.A. Trofimov, N.I. Shergina, S.E. Korostova, E.I. Kositsyna, O.N. Vylegjanin, N.A. Nedolya and M.G.Voronkov, ibid., vol. VIII, issue 4 (30), 1060 (1971).
6. B.A. Trofimov, N.I. Shergina, E.I. Kositsyna, A.S. Atavin, A.V. Gusarov, G.M. Gavrilova, I.S. Emel'yanov, ibid., vol. VI, issue 22, 902 (1969).
7. B.A. Trofimov, N.I. Shergina, E.I. Kositsyna and S.G. Shevchenko, Zh.Organ.Khim., 7, 1307 (1971).

8. B.A. Trofimov, E.I. Kositsyna, N.I. Shergina, S.G. Shevchenko and E.P. Vyalykh, *Izvest.Akad.nauk SSSR, ser. khim.nauk*, 1581 (1971).
9. B.A. Trofimov, N.I. Shergina, E.I. Kositsyna, E.P. Vyalykh and A.S. Atavin, Abstracts of communications at the meeting on the problem: Effects of Higher Atomic Orbitals on Physical and Chemical Properties of the Non-Transition Metal Compounds, Ed. "Zinatne", Riga, (USSR), 162 (1971).

О ВКЛАДАХ  $p-d$ - и  $d-d$ -СВЯЗЫВАНИЯ В ОСНОВНОСТЬ  
 $\alpha, \beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫХ СУЛЬФИДОВ\*

Б.А.Трофимов, И.И.Шергина, Э.И.Косицына, Е.П.Вялых,  
С.В.Амосова, Н.К.Гусарова, М.Г.Воронков

Институт органической химии Сибирского отделения  
АН СССР, Иркутск

Поступило 25 июня 1973 г.

Общепринято, что в  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных сульфидах должно проявляться сопряжение двух типов: перекрывание неподделенной  $3p$  электронной пары серы с несвязующими орбиталями ненасыщенного фрагмента ( $p-d$ -сопряжение) и обратное связывание за счет  $d-d$ -электронов ненасыщенной связи и  $3d$  орбиталей (или  $4s$  орбиталью) атома серы ( $d-d$ -сопряжение). Если эти эффекты достаточно сильны, они должны сказываться на основности  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных сульфидов.

---

\* Материал был подготовлен для У международного симпозиума по органической химии серы (Лунд, июнь 1972г.)

В данной работе относительная основность изучаемых оснований оценивалась с помощью ИК-спектроскопии по сдвигу валентных колебаний фенола, образующего Н-связь с основанием. ИК-спектры в области 3000-4000  $\text{см}^{-1}$  записывались с помощью прибора ИР-20. Использовались растворы в  $\text{CCl}_4$ , концентрация сульфида - 0,2-0,5 моль/л, фенола - 0,02 моль/л. В этих условиях значение сдвига ( $\Delta\nu$ ) практически не зависит от самоассоциации как сульфидов, так и фенола.

Полученные значения основностей,  $\Delta\nu$ , коррелировались с суммами индукционных, гиперконъюгационных и стерических констант радикалов. Рассчитаны коэффициенты уравнений, их дисперсии, а также коэффициенты парных и множественных корреляций. Общие дисперсии показаны в скобках, вклады, обусловленные ошибкой эксперимента в интервале  $+3 \text{ см}^{-1}$ , даны в квадратных скобках (уравнения 1,2, английский текст).

Как следует из полученных результатов для серии в целом, зависимость основности от структуры сульфидов может быть хорошо аппроксимирована линейным уравнением с единственным аргументом - суммой индукционных констант заместителей (уравнение 3). Гиперконъюгационный и стерический члены в общем уравнении (1) оказались малыми по величине и статистически неопределенными (согласно обычным критериям). Исключение всех  $\alpha, \beta$ -неясыщенных сульфидов и сульфидов с ненадежными значениями констант заместителей не приводит к улучшению показателей корреляции (уравнение 2). Согласно формальному статистическому подходу, все отклонения имеют случайную природу. Следовательно, индукционный эффект является причиной наиболее значительных изменений в основности сульфидов, а  $p$ - $\pi$  и  $\pi$ - $d$ -сопряжения фактически не проявляются. Это заключение хорошо иллюстрируется соответствующим графиком (Фиг. 1, английский текст).

Но возникает вопрос, можно ли вообще этим путем идентифицировать такие эффекты, как  $p-\pi$  - и  $\pi-d$ -связывание. Обработка большого набора значений  $\Delta\nu$  эфиров различного строения вышеуказанным образом позволила ранее<sup>5</sup> выявить расщепление общей грубой корреляции на две более тесных, причем первая включает все насыщенные и циклические эфиры, а вторая - виниловые и ариловые. Это расщепление было интерпретировано<sup>5-7</sup> как проявление  $p-\pi$ -сопряжения, имеющего место в  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных эфирах. Таким образом, такой подход действительно позволяет идентифицировать  $p-\pi$ -связывание, если оно существует в слабых основаниях.

Некоторые аллиловые и бензиловые сульфиды отклоняются от линии регрессии в сторону более высокой основности (Фиг. I). Возможно, причиной этому - дополнительный эффект, уже известный под названием гем.-сопряжения (частичный перенос  $\pi$ -электронной плотности на свободные орбитали атома серы через пространство).

Точка винилфенилсульфида (неоднократно проверенная) также значительно отклоняется от линии регрессии в сторону большей основности. В этом случае повышение основности может быть вызвано "включением"  $\pi-d$ -сопряжения за счет электроно-акцепторного эффекта фенольного радикала. В свою очередь вполне допустимо также, что электронооттягивающие заместители в винильной группе могут провоцировать  $p-\pi$ -связывание и таким образом понижать основность. Это как будто подтверждается наблюдаемыми отрицательными отклонениями для  $\beta$ -хлорвинилсульфидов и  $\beta$ -фенилвинилэтилсульфида. Однако эти предположения нуждаются в специальной проверке.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ОРГАНОСИЛАНАХ НА ЧАСТОТУ  
КОЛЕБАНИЯ  $S_i$ -Н СВЯЗИ. Сообщение I.

В.О.Рейхсфельд, Г.Л.Коричев

Ленинградский Технологический институт им.Леновета

Поступило 3 мая 1973 г.

Показано, что корреляционное уравнение I не может служить математической моделью зависимости величин частот валентного колебания  $S_i$ -Н связи от электронных свойств заместителей, связанных с атомом кремния, поскольку в этом уравнении никак не отражено влияние  $\alpha$ -С-Х связей, в которых Х - атом или группа, способные к донорному сопряжению с атомом кремния. В то же время, удельный вес соединений, содержащих эти связи, в рассматриваемой серии весьма высок, а значительность роли таких связей в формировании физических и химических свойств кремнийорганических соединений не вызывает сомнений.

В качестве математической модели, описывающей зависимость частоты валентного колебания  $S_i$ -Н связи в органосиланах от электронных свойств заместителей, связанных с атомом кремния, предложено<sup>1</sup> корреляционное уравнение:

$$\nu = \nu_0 + \alpha_i \sum \sigma^* + \beta_i (n_n + 0.4 n_c) \quad - I -$$

где  $n_n$  и  $n_c$  - числа  $\alpha$ -С-Н и  $\alpha$ -С-С связей в молекуле органосилана.

Это уравнение выполняется с хорошей точностью для большинства соединений расчетной серии / 13 соединения/, в число которых не входят силаны, содержащие заместители, способные к сопряжению с  $S_i$ -атомом.

Параметры этого уравнения:  $\nu_0 = 2141 \pm 2.0$ ,  $a_1 = 24.4 \pm 0.9$ ,  $b_1 = -3.9 \pm 0.3$ , коэффициент корреляции  $R = 0.989$ , стандартное отклонение  $S_c = 3.7 \text{ см}^{-1}$ .

На основании высоких корреляционных показателей автор работы<sup>I</sup> делает вывод о том, что в рассматриваемой группе силанов частота  $\nu_{\text{SiH}}$  зависит только от индукционного и гиперконъюгационного эффектов заместителей, причем количественной мерой этих эффектов являются величины  $\sum \sigma^*$  и  $(n_{\text{H}} + 0.4 n_{\text{C}})$  соответственно.

В настоящем сообщении приводятся некоторые аргументы, которые свидетельствуют о том, что приведенное выше уравнение не может рассматриваться как универсальное, и, вероятно, является лишь частным случаем более общей зависимости.

При выводе уравнения I были сделаны некоторые упрощения, которые позволили получить высокие показатели корреляции и вместе с тем сузили область адекватности. Во-первых, не была обеспечена однородность выборки объектов, по которой вычислялись параметры этого уравнения, т.е. не все типы заместителей были представлены в примерно одинаковом количестве. Так, для одного заместителя - атома водорода - вероятность быть выбранным наугад составляет 53.5%. Учитывая, что атом водорода может считаться весьма аномальным заместителем / известны многие случаи проявления его аномальных свойств, что даже дало повод говорить о "H-эффекте"<sup>2,3</sup>/, можно ожидать в этой ситуации проявления некоторых специфических закономерностей. Действительно, уравнение I можно заменить другим, в котором вместо параметра  $(n_{\text{H}} + 0.4 n_{\text{C}})$  фигурирует параметр  $q$ , представляющий собой число водородных атомов, непосредственно связанных с группой Si-H:

$$\nu = \nu_0 + a_2 \sum \sigma^* + b_2 q$$

- 2 -

Наши вычисления, проведенные с использованием тех же экспериментальных данных, что и в работе<sup>I</sup>, дали следующие результаты:  $\nu_0 = 2110 \pm 0.1\%$ ,  $a_2 = 24.5 \pm 2.8\%$ ,  $b_2 = 11.0 \pm 4.8\%$ ,  $S_c = 2.7$ ,  $R = 0.994$ , тест Стьюдента  $t = 58.7$ . Как видно, корреляция по уравнению 2 заметно лучше, чем по уравнению I. Следовательно, с формальной точки зрения,

использование параметра  $q$  предпочтительнее, чем  $(n_H + 0.4 n_C)$ .

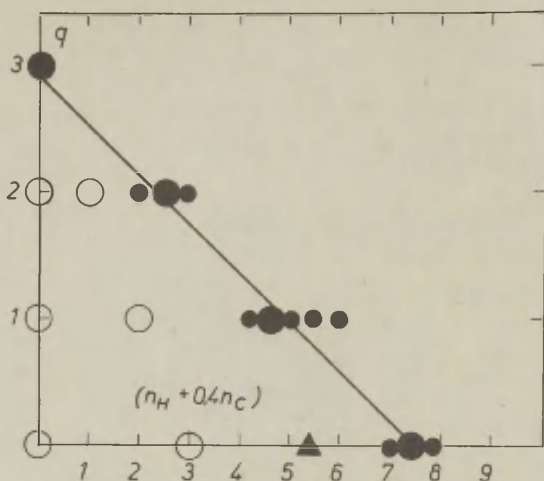
Одновременное существование уравнений 1 и 2 наводит на мысль о скоррелированности этих параметров. И действительно, нами обнаружена корреляционная связь следующего вида:

$$q = a_3 + b_3(n_H + 0.4 n_C) \quad - 3 -$$

$$a_3 = 2.8 \pm 2.5\%, \quad b_3 = -0.37 \pm 3.2\%, \quad s = 0.19, \quad r = 0.979, \\ t = 30.9.$$

Случайный, чисто формальный характер этой зависимости является очевидным. Это видно из рассмотрения графика на рис. 1 и сопоставления следующих двух групп силанов: "а" /  $X_2CH/3SiH$  /  $q = 0$  /, "в" /  $X_2CH/$ , /  $XCH_2/$  /  $SiH_2$  /  $q = 1$  / и метилсилана /  $CH_3/$  /  $SiH_3$  /  $q = 2$  / . Не трудно видеть, что для всех этих соединений, характеризующихся различным значением параметра  $q$ , параметр  $(n_H + 0.4 n_C)$  имеет одинаковое значение  $= 3$  / . Следовательно, существование корреляции 3 объясняется случайным составом экспериментальной выборки, в которой слишком мал удельный вес соединений типа "в" / всего одно соединение / и совсем нет соединений типа "а", а также соединений, содержащих заместители типа  $X_3C-$ . Включение в экспериментальную выборку соединений указанных типов / соответствующие точки на рис. 1 обозначены светлыми кружками / ясно демонстрирует принципиальную независимость величин  $q$  и  $(n_H + 0.4 n_C)$ . Отсюда следует, что для проверки адекватности уравнения 1 необходимо расширить экспериментальную выборку путем включения в нее соединений, не подчиняющихся корреляции 3. Если такие соединения все-таки будут удовлетворять уравнению 1, у нас не будет оснований для сомнений в том, что параметр  $(n_H + 0.4 n_C)$  является мерой гиперконъюгации. Такую проверку можно осуществить, используя данные <sup>4</sup> для триэтилопропил- и тривтор.бутил-силанов. Для этих соединений параметр  $(n_H + 0.4 n_C)$  равен 5.4, в то время как корреляция 3 требует значения 7.4 / на рис. 1 точка, соответствующая этим силанам, обозначена треугольником / . Но как раз эти соединения, как уже было отмечено в работе <sup>1</sup>, в наибольшей степени не подчиняются корреляционному уравнению 1, обнаруживая превышение вычисленных значений  $\sqrt{s_{\text{н}}}$  над эксперимен-

тальными соответственно на I8 и II см<sup>-1</sup>.



**Рис. I** Зависимость величин  $q$  от значения параметра  $(n_H + 0.4 n_C)$ . Размеры темных кружков примерно соответствуют статистическому весу соответствующей точки. Светлыми кружками обозначены соединения, отсутствующие в той серии, по которой вычислялись параметры уравнений I, 2 и 3.

Таким образом, несоответствие уравнению I может быть следствием несоответствия уравнению 3

В работе I приводится другое объяснение этому факту: отклонение экспериментальных значений  $V_{S,H}$  для этих двух силанов от соответствующих величин, вычисленных по уравнению I, связывают с проявлением стерических эффектов изопротильных и втор. бутильных радикалов. Если это так, то и в других силанах, содержащих стерически эффективные заместители, следовало бы ожидать занижения экспериментальных значений  $V_{S,H}$  против вычисленных. Однако, проверка уравнения I на новых экспериментальных данных привела к противоположному результату.

Как видно из данных таблицы I, во всех случаях эксперимен-

тальные значения  $V_{S,H}$  оказываются выше соответствующих величин, вычисленных по уравнению 1.

Таблица I. Сравнение  $V_{\text{выч.}}$  и  $V_{\text{эксп.}}$  для некоторых силанов, содержащих сильно разветвленные радикалы.

Силан	$\sum \sigma^*$	$n_n + 0.4n_c$	$V_{\text{эксп}}$	лит.	$V_{\text{выч.}}$	$\Delta V$
Me <sub>2</sub> , трет.бутил	-0.300	7.2	2I29	ж	2I05.6	-23.4
Et <sub>2</sub> , трет.бутил	-0.500	6.0	2I09	ж	2I05.4	-3.6
Me <sub>2</sub> , нео-пентил	-0.165	8.4	2II2	5	2I04.2	-7.8
Me, нео-пентил <sub>2</sub>	-0.330	7.8	2II3	5	2I02.5	-10.5
нео-пентил <sub>3</sub>	-0.495	7.2	2I20	5	2I00.0	-20.0

ж - наши данные

Таким образом, результат проверки уравнения I полностью противоречит выводам работы I относительно направления действия стерического эффекта.

Можно было думать, что недостатки уравнения I связаны с необоснованным выбором коэффициента при  $n_c$  в параметре  $(n_n + 0.4n_c)$ .

Действительно, в свое время Тафтом и Льюисом<sup>6</sup> были предложены два значения коэффициента Z в параметре  $(n_n + Zn_c)$ . А именно,  $Z = 0.4$  для алифатических систем и  $Z = 0.77$  для пара-алкильных заместителей в ароматических системах.

Мы полагаем, что ни одно из этих значений не может быть априори принято в химии кремнийорганических соединений. Наше сомнение основано на учете существенного отличия атома кремния, рассматриваемого с точки зрения его способности к сопряжению, от тех систем, для которых были предложены эти значения Z. Подтверждением этому может служить работа<sup>7</sup>, в которой методом МО-ЛКАО-ССП вычислены энергии стабилизации этилкатионов  $X-CH_2-CH_2^+$  с учетом гиперконъюгации  $\alpha-C-X$  связей. Расчеты показывают, что для этой системы, которая в некоторых отношениях аналогична атому кремния / наличие вакантной орбитали/, гиперконъюгационный вклад

$\alpha$ -C-C связей более значителен, чем вклад  $\alpha$ -C-H связей, т.е. параметр  $Z$  в этом случае должен быть больше единицы.

Учитывая это обстоятельство, можно было бы в уравнении I не задаваться никаким заранее фиксированным значением  $Z$ , а вычислить его величину методом наименьших квадратов наряду с величинами остальных параметров. Уравнение I тогда переписывается в виде:

$$V = V_0 + a_4 \sum \sigma^* + b_4 (n_H + Z n_C) \quad - 4 -$$

Наши вычисления дали следующие результаты:  $V_0 = 2145 \pm 0.1\%$ ,  $a_4 = 21.8 \pm 5.8\%$ ,  $b_4 = -3.9 \pm 7\%$ ,  $Z = 0.99 \pm 7\%$ ,  $S_0 = 3.6$ ,  $R = 0.990$ ,  $t = 43.5$ .

Таким образом, вычисленное значение  $Z$  превосходит обе величины, приведенные в работе <sup>6</sup> и находится в лучшем соответствии с выводами работы <sup>7</sup>. Тем не менее, мы далеки от мысли считать, что результаты этого расчета дают новое значение параметра  $Z$ , пригодное для применения в кремний-органических соединениях, поскольку высокое качество корреляции по уравнению 4 может быть просто следствием привлечения дополнительного подгоняемого параметра.

Однако, очевидно, что и с применением любого значения  $Z$  корреляционное уравнение 4 / а стало быть и уравнение I / будет ограниченным. Мы полагаем, что корректный учет гиперконъюгации заключается не в подборе наилучшего значения коэффициента  $Z$  в параметре  $(n_H + Z n_C)$ , а в построении нового параметра, который бы учитывал влияние не только  $\alpha$ -C-H и  $\alpha$ -C-C связей, но еще и влияние других / $\alpha$ -C-X / связей.

В настоящее время накопилось большое число экспериментальных фактов /см. например <sup>8</sup>/, свидетельствующих о значительности влияния  $\alpha$ -C-X связей / X - атом или группа, способные к донорному сопряжению с Si-атомом / на химические и физические свойства кремнийорганических соединений.

Поэтому, всякое корреляционное уравнение, не учитывающее это явление, не может претендовать на роль адекватной математической модели.

О реализации такого подхода к учету влияния заместителей на величину  $\nu_{S-H}$  мы расскажем в следующем сообщении.

-----

### Л и т е р а т у р а

1. В.П.Милешкевич, Н.Ф.Новикова, А.В.Карлин, Реакц.способн. орг.соед., 8, 1033, /1971/.
2. П.К.Пылдоя, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 4, 786, /1967/.
3. Г.Л.Коричев, Реакц.способн.орг.соед., 8, 643, /1971 /.
4. G.Kessler, H.Kriegsmann, Z.anorg.allg.Chem., 342, 53, (1966).
5. J.Hetfejs, F.Mares, V.Chvalovsky, Collect.Czech.Chem. Comm., 31, 586, (1959).
6. R.W.Taft, I.C.Lewis, Tetrahedron, 5, 210, (1959).
7. L.Radom, J.A.Pople, P.V.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc., 94, 5935, (1972).
8. В.П.Фешин, М.Г.Воронков, ДАН СССР, 209, 400, /1973/.

Substituent Effect in Organosilanes on  
Frequencies of Si-H Stretching Vibrations

V.O. Reichsfeld, G.L. Koritchev

Leningrad Lensoviet Institute of Techno-  
logy, Leningrad

Received July 3, 1973

S u m m a r y

The dependence of  $\nu_{\text{Si-H}}$  values from the nature of substituents for a series organosilanes of general formula  $R_1R_2R_3\text{Si-H}$  (where  $R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  is hydrogen or some of substituted alkyls such as  $\text{X-CH}_2$  ( $\text{X-halogen, aryl, vinyl, etc.}$ )), have been considered. The correlation equation (1) based on inductive ( $\Sigma\sigma^*$ ) and hyperconjugative ( $n_{\text{H}}+Zn_{\text{C}}$ ) phenomena is shown to be of limited use because of not taking into account the " $\alpha$ -effects" of X in  $\text{X-CH}_2$  groups. Good correlation, found<sup>1</sup> for Eq.(1) could be explained by occasional composition of experimental data. The data used are statistically heterogenous because of high representation (about 53%) of such a substituent as hydrogen, however the atom having abnormal behavior as substituent. As a result the occasional correlation (3) between the number of hydrogen atoms which were considered as substituents connected with Si-H group, and parameter ( $n_{\text{H}}+0.4n_{\text{C}}$ ) was found. So the parameter ( $n_{\text{H}}+0.4n_{\text{C}}$ ) which has been considered as a quantity measure of hyperconjugation appeared to be equivalent to the value "q" (cf Eqs.(1) and (2)). Compounds (triisopropyl- and trisec.butylsilanes) unsatisfy both Eqs.(1) and (2). So Eq.(1) should be considered as particular case of some general equation. The form and application of the latter will be the subject of a forthcoming paper.

АНИОНЫ ДИНИТРОМЕТИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. XXXV. ОСНОВНОСТЬ И НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ КАРБАНИОНОВ N-ЗАМЕЩЕННЫХ  $\alpha,\alpha$ -ДИНИТРОАЦЕТАМИДОВ.

И.В.Целлинский и В.К.Крылов

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета,  
Ленинград, Л-13, Московский пр., 26.

Поступило 11 июля 1973 г.

Измерены значения  $pK_a$  и констант равновесия обратимого присоединения к формальдегиду ( $K_{\Phi}$ ) в водных растворах, а также констант скоростей нуклеофильного присоединения к метилвинилкетону по Михаэлю ( $k_{\text{МВК}}$ ) в воде и метаноле, в интервале температур 10–50<sup>0</sup>, для серии N-замещенных  $\alpha,\alpha$ -динитроацетамидов  $RNHCOSN(NO_2)_2$ , карбанионы которых существуют в растворах в виде равновесной смеси двух конформеров. Вычислены величины констант скоростей и равновесий для обоих конформеров, а также термодинамические параметры активации и реакции. Показано, что значения  $pK_a$  и  $\lg K_{\Phi}$  коррелируются полярными константами  $\sigma^*$  заместителя R, причем величины  $\rho^*$  для обоих равновесий близки. Основность карбанионов динитроацетамидов повышена по сравнению с серией алифатических I,I-динитрокарбанионов в результате дестабилизации  $\pi$ -электронной системы аниона  $\pi$ -электронами несопряженной карбонильной группы. Скорость нуклеофильного присоединения карбанионов к метилвинилкетону слабо зависит от полярного эффекта заместителя R вследствие малой степени образования связи в переходном состоянии. Небольшое изменение скоростей при переходе от водных растворов к метанольным отнесено за счет различий в сольватации неопределенного акцептора.

Ранее [1,2] нами было показано, что карбанионы N-замещенных  $\alpha,\alpha$ -динитроацетамидов существуют в растворах в виде равновесной смеси двух конформеров, отличающихся углами поворота нитро- и амидной групп относительно плоскости связей центрального атома углерода, и исследована зависимость констант конфор-

мационного равновесия от эффектов строения и среды.

Представляло интерес выяснить причины близости свободных энергий обоих конформеров, приводящей к существованию их в растворах в сравнимых концентрациях. Если считать значения  $pK_a$  родственных СН-кислот мерой стабильности их анионов, то, сравнивая кислотности динитрометана ( $pK_a = 3.63$  [3]) и  $\alpha$ -нитроацетамида ( $pK_a = 5.18$  [4]), можно сделать вывод о более эффективной делокализации отрицательного заряда системой двух конъюгированных нитрогрупп по сравнению с сопряженными нитро- и амидной группами. Однако положение должно существенно измениться, если к центральному углеродному атому присоединить в первом случае несопряженную амидную группу, а во втором - несопряженную нитрогруппу (образующиеся при этом частицы соответствуют "динитро-" и "нитроамидной" формам анионов динитроацетамидов). Учитывая, что чувствительность значений  $pK_a$  к индукционному эффекту заместителя почти всех исследованных серий соединений, у которых заместитель и кислотный протон связаны с одним атомом, составляет  $3.1 \pm 0.5$  [5-7], можно оценить, что значение  $pK_a$  "динитро-формы" должно составлять примерно -1, в то время как "нитроамидной формы" - около -6. Поскольку обе формы имеют общую СН-кислоту, конформационное равновесие должно быть практически нацело смещено в сторону "нитроамидной формы", чего не наблюдается в действительности. Следовательно, существует эффект, дестабилизирующий последнюю по сравнению с "динитро-формой". Помимо рассмотренного ранее эффекта специфической сольватации, действующего в этом направлении [2], необходимо учесть возможность проявления стерического эффекта и эффекта электронного отталкивания  $\pi$ -системы карбаниона и  $\pi$ -электронов кратных связей ( $C=O$  или  $N=O$ ) несопряженного заместителя.

С целью анализа этих эффектов нами проведено исследование основности описанной ранее [2] серии N-замещенных  $\alpha, \alpha$ -динитроацетамидов по водороду (т.е. констант равновесия кислотной ионизации,  $K_a$ ) и углероду (характеризуемой константами равновесия реакции обратимого присоединения к формальдегиду по Анри,  $K_F$ ), а также нуклеофильности их в реакции конденсации с метилвинилкетонем по Михаэлю ( $k_{MBK}$ ). Измерения проводились

спектрофотометрическим методом [3,8,9] в водных буферных растворах с ионной силой 0.01 в интервале температур 10–50°, а для скоростей присоединения к метилвинилкетону – также в метаноле. Поскольку скорость установления конформационного равновесия значительно превышает скорости исследованных реакций [2], константы скоростей "нитроамидного" ( $k^{\text{наф}}$ ) и "динитро" ( $k^{\text{днф}}$ ) конформеров могут быть рассчитаны из эффективных констант ( $k^{\text{эфф}}$ ) на основе принципа Кертна–Гаммета [10]:

$$k^{\text{наф}} = \frac{k^{\text{эфф}}(1 + K_K)}{2K_K}, \quad k^{\text{днф}} = \frac{k^{\text{эфф}}(1 + K_K)}{2}$$

где  $K_K$  – константа конформационного равновесия ( $K_K = [\text{НАФ}] / [\text{ДНФ}]$ )

Константы равновесия были вычислены по формулам для таутомерных равновесий:

$$K^{\text{наф}} = \frac{K_K \cdot K^{\text{эфф}}}{1 + K_K}, \quad K^{\text{днф}} = \frac{K^{\text{эфф}}}{1 + K_K}$$

Полученные значения констант и термодинамических параметров активации или реакции приведены в табл. I-4.

Несколько подробнее следует остановиться на определении величин  $k_{\text{МВК}}$  в метаноле. Известно [9,11], что реакция присоединения динитрокарбанионов к  $\alpha, \beta$ -ненасыщенным карбонильным соединениям состоит из двух последовательных стадий, первая из которых представляет собой обратимое присоединение адденда к непредельному акцептору с образованием промежуточного  $\alpha$ -карбонильного карбаниона, который затем подвергается протонированию буферной кислотой или гидроксилсодержащим растворителем. В водных буферных растворах при достаточно высокой кислотности среды определяющей скоростью стадий является присоединение адденда к акцептору; общая скорость процесса при этом не зависит от значения pH и буферной емкости раствора. В таком случае константа скорости присоединения может служить мерой нуклеофильности динитрокарбаниона. Однако при понижении основности промежуточного карбаниона и протонодонорной активности среды (например, для  $\text{RC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ , где R – сильная электроноакцепторная группа,  $\text{NO}_2$  или  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , в 50%-ном водном диок-

Таблица I. Логарифмы констант скорости присоединения анионов N-замещенных  $\alpha, \alpha$ -динитроацетамидов к метилвинилкетону ( $k_{\text{МВК}}$ ) в воде и метаноле.\*

№ п/п	RNCOC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , R =	$-\lg k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{эфф}}$		$-\lg k_{\text{MeOH}}^{\text{эфф}}$			$-\lg k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{наф}}$	$-\lg k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{диф}}$	$-\lg k_{\text{MeOH}}^{\text{наф}}$	$-\lg k_{\text{MeOH}}^{\text{диф}}$
		20°	10°	20°	35°	50°	20°	20°	20°	20°
I	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	1.11 <sub>2</sub>	0.90 <sub>2</sub>	0.64 <sub>2</sub>	0.17 <sub>1</sub>	-0.04 <sub>2</sub>	0.12 <sub>13</sub>	1.39 <sub>3</sub>	0.78 <sub>3</sub>	0.43 <sub>4</sub>
2	Цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>		0.90 <sub>1</sub>	0.55 <sub>1</sub>	0.16 <sub>1</sub>	-0.20 <sub>1</sub>			0.70 <sub>2</sub>	0.31 <sub>3</sub>
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	0.98 <sub>1</sub>	0.93 <sub>2</sub>	0.61 <sub>2</sub>	0.16 <sub>1</sub>	-0.23 <sub>3</sub>	0.41 <sub>4</sub>	1.22 <sub>2</sub>	0.74 <sub>3</sub>	0.42 <sub>4</sub>
4	H	0.95 <sub>2</sub>	0.79 <sub>1</sub>	0.54 <sub>1</sub>	0.25 <sub>2</sub>	-0.07 <sub>3</sub>	0.87 <sub>4</sub>	1.02 <sub>3</sub>	0.74 <sub>3</sub>	0.14 <sub>6</sub>
5	CH <sub>3</sub>	0.97 <sub>1</sub>	0.91 <sub>3</sub>	0.60 <sub>1</sub>	0.16 <sub>2</sub>	-0.22 <sub>1</sub>	0.52 <sub>7</sub>	1.19 <sub>2</sub>	0.73 <sub>2</sub>	0.40 <sub>2</sub>
6	NCC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>									
7	CH <sub>3</sub> C(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.08 <sub>2</sub>	1.07 <sub>2</sub>	0.73 <sub>2</sub>	0.36 <sub>2</sub>	-0.07 <sub>2</sub>	0.84 <sub>4</sub>	1.23 <sub>2</sub>	0.89 <sub>2</sub>	0.48 <sub>3</sub>
8	C(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>									
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.49 <sub>2</sub>	1.20 <sub>1</sub>	0.84 <sub>1</sub>	0.49 <sub>2</sub>	-0.05 <sub>1</sub>	0.01 <sub>7</sub>	0.71 <sub>3</sub>	0.96 <sub>2</sub>	0.66 <sub>3</sub>
10	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		1.23 <sub>2</sub>	0.98 <sub>1</sub>	0.53 <sub>1</sub>	-0.04 <sub>1</sub>			1.11 <sub>2</sub>	0.80 <sub>3</sub>
11	FC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.31 <sub>1</sub>	1.30 <sub>2</sub>	1.03 <sub>2</sub>	0.75 <sub>1</sub>	0.23 <sub>2</sub>	1.19 <sub>3</sub>	1.41 <sub>2</sub>	1.24 <sub>4</sub>	0.61 <sub>6</sub>

\* Константы в л·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>. Опущенные на полинтервала цифры здесь и в последующих таблицах представляют собой среднеквадратичные погрешности в сотых долях лог. ед.

Таблица 2. Значения  $pK_a$  N-замещенных  $\alpha, \alpha$ -динитроацетамидов в водном растворе<sup>ж)</sup>.

№№ пп	$pK_a^{эфф}$				$pK_a^{наф}$				$pK_a^{днф}$			
	10°	20°	35°	50°	10°	20°	35°	50°	10°	20°	35°	50°
I	1.73 <sub>1</sub>	1.72 <sub>2</sub>	1.75 <sub>2</sub>	1.78 <sub>3</sub>	3.20 <sub>14</sub>	3.01 <sub>13</sub>	2.85 <sub>10</sub>	2.60 <sub>9</sub>	1.75 <sub>2</sub>	1.74 <sub>3</sub>	1.79 <sub>3</sub>	1.85 <sub>4</sub>
2	1.43 <sub>2</sub>	1.41 <sub>2</sub>	1.47 <sub>2</sub>	1.48 <sub>3</sub>	2.63 <sub>12</sub>	2.51 <sub>11</sub>	2.39 <sub>9</sub>	2.27 <sub>9</sub>	1.46 <sub>3</sub>	1.45 <sub>3</sub>	1.53 <sub>3</sub>	1.56 <sub>4</sub>
3	1.34 <sub>3</sub>	1.33 <sub>3</sub>	1.32 <sub>2</sub>	1.38 <sub>2</sub>	2.29 <sub>7</sub>	2.20 <sub>6</sub>	2.12 <sub>5</sub>	2.08 <sub>5</sub>	1.39 <sub>4</sub>	1.39 <sub>4</sub>	1.40 <sub>3</sub>	1.48 <sub>3</sub>
4	1.32 <sub>1</sub>	1.30 <sub>2</sub>	1.35 <sub>1</sub>	1.41 <sub>3</sub>	1.71 <sub>3</sub>	1.68 <sub>4</sub>	1.72 <sub>3</sub>	1.77 <sub>5</sub>	1.55 <sub>2</sub>	1.53 <sub>3</sub>	1.59 <sub>2</sub>	1.66 <sub>4</sub>
5	1.29 <sub>2</sub>	1.27 <sub>2</sub>	1.30 <sub>1</sub>	1.34 <sub>3</sub>	2.08 <sub>8</sub>	2.03 <sub>8</sub>	1.98 <sub>6</sub>	1.97 <sub>8</sub>	1.37 <sub>3</sub>	1.36 <sub>3</sub>	1.40 <sub>2</sub>	1.46 <sub>4</sub>
6	1.18 <sub>2</sub>	1.17 <sub>2</sub>	1.21 <sub>2</sub>	1.27 <sub>2</sub>	1.78 <sub>5</sub>	1.75 <sub>5</sub>	1.76 <sub>5</sub>	1.79 <sub>4</sub>	1.30 <sub>3</sub>	1.30 <sub>3</sub>	1.35 <sub>3</sub>	1.43 <sub>3</sub>
7	1.05 <sub>2</sub>	1.02 <sub>2</sub>	1.06 <sub>2</sub>	1.10 <sub>3</sub>	1.62 <sub>5</sub>	1.56 <sub>5</sub>	1.58 <sub>4</sub>	1.58 <sub>5</sub>	1.19 <sub>3</sub>	1.17 <sub>3</sub>	1.22 <sub>3</sub>	1.27 <sub>4</sub>
8	0.94 <sub>2</sub>	0.90 <sub>2</sub>	0.92 <sub>2</sub>	0.94 <sub>2</sub>	1.43 <sub>4</sub>	1.36 <sub>4</sub>	1.36 <sub>4</sub>	1.35 <sub>4</sub>	1.11 <sub>3</sub>	1.09 <sub>3</sub>	1.12 <sub>3</sub>	1.15 <sub>3</sub>
9	0.90 <sub>3</sub>	0.90 <sub>3</sub>	0.92 <sub>1</sub>	0.95 <sub>2</sub>	1.73 <sub>9</sub>	1.68 <sub>8</sub>	1.66 <sub>6</sub>	1.62 <sub>4</sub>	0.97 <sub>4</sub>	0.98 <sub>4</sub>	1.01 <sub>2</sub>	1.06 <sub>3</sub>
10	0.89 <sub>2</sub>	0.86 <sub>2</sub>	0.85 <sub>2</sub>	0.89 <sub>3</sub>	1.56 <sub>6</sub>	1.48 <sub>5</sub>	1.44 <sub>5</sub>	1.33 <sub>6</sub>	0.99 <sub>3</sub>	0.96 <sub>3</sub>	0.97 <sub>3</sub>	1.02 <sub>4</sub>
11	0.39 <sub>3</sub>	0.39 <sub>3</sub>	0.40 <sub>3</sub>	0.41 <sub>3</sub>	0.82 <sub>5</sub>	0.81 <sub>5</sub>	0.80 <sub>5</sub>	0.78 <sub>5</sub>	0.59 <sub>4</sub>	0.59 <sub>4</sub>	0.62 <sub>4</sub>	0.65 <sub>4</sub>
12	0.04 <sub>3</sub>	0.07 <sub>3</sub>	0.12 <sub>2</sub>	0.27 <sub>3</sub>								
13	-0.02 <sub>2</sub>	0.01 <sub>3</sub>	0.09 <sub>3</sub>	0.17 <sub>3</sub>								

ж) Термодинамические значения  $pK_a$ . Нумерация соответствует табл. I; № 12 - диметиламид динитроуксусной кислоты, № 13 - пиперидид динитроуксусной кислоты.

Таблица 3. Логарифмы констант равновесия реакции N-замещенных  $\alpha, \alpha$ -динитроацетамидов с формальдегидом в водном растворе<sup>ж)</sup>.

№№ III	$\lg K_{\Phi}^{\text{эфф}}$				$\lg K_{\Phi}^{\text{наф}}$				$\lg K_{\Phi}^{\text{днф}}$			
	10°	20°	35°	50°	10°	20°	35°	50°	10°	20°	35°	50°
I	9.49 <sub>I</sub>	9.25 <sub>I</sub>	9.00 <sub>I</sub>	8.75 <sub>I</sub>	8.03 <sub>I4</sub>	7.96 <sub>I2</sub>	7.99 <sub>9</sub>	7.93 <sub>7</sub>	9.48 <sub>2</sub>	9.23 <sub>2</sub>	8.95 <sub>2</sub>	8.68 <sub>2</sub>
2	9.58 <sub>I</sub>	9.45 <sub>I</sub>	9.21 <sub>I</sub>	9.00 <sub>I</sub>	8.38 <sub>II</sub>	8.35 <sub>IO</sub>	8.29 <sub>8</sub>	8.21 <sub>7</sub>	9.55 <sub>2</sub>	9.41 <sub>2</sub>	9.15 <sub>2</sub>	8.92 <sub>2</sub>
3	9.43 <sub>I</sub>	9.32 <sub>I</sub>	9.10 <sub>I</sub>	8.84 <sub>I</sub>	8.48 <sub>5</sub>	8.45 <sub>4</sub>	8.30 <sub>4</sub>	8.14 <sub>4</sub>	9.38 <sub>2</sub>	9.26 <sub>2</sub>	9.02 <sub>2</sub>	8.74 <sub>2</sub>
4	8.10 <sub>I</sub>	7.78 <sub>I</sub>	7.32 <sub>I</sub>	6.93 <sub>I</sub>	7.71 <sub>3</sub>	7.40 <sub>3</sub>	6.95 <sub>3</sub>	6.57 <sub>3</sub>	7.87 <sub>2</sub>	7.55 <sub>2</sub>	7.08 <sub>2</sub>	6.68 <sub>2</sub>
5	9.48 <sub>I</sub>	9.40 <sub>I</sub>	9.26 <sub>I</sub>	9.13 <sub>I</sub>	8.69 <sub>7</sub>	8.64 <sub>7</sub>	8.58 <sub>6</sub>	8.50 <sub>6</sub>	9.40 <sub>2</sub>	9.31 <sub>2</sub>	9.16 <sub>2</sub>	9.01 <sub>2</sub>
7	9.72 <sub>I</sub>	9.58 <sub>I</sub>	9.39 <sub>2</sub>	9.18 <sub>2</sub>	9.15 <sub>4</sub>	9.04 <sub>4</sub>	8.87 <sub>4</sub>	8.70 <sub>4</sub>	9.58 <sub>2</sub>	9.43 <sub>2</sub>	9.23 <sub>3</sub>	9.01 <sub>3</sub>
8	9.77 <sub>I</sub>	9.63 <sub>I</sub>	9.41 <sub>I</sub>	9.23 <sub>2</sub>	9.28 <sub>3</sub>	9.17 <sub>3</sub>	8.97 <sub>3</sub>	8.82 <sub>4</sub>	9.60 <sub>2</sub>	9.44 <sub>2</sub>	9.21 <sub>2</sub>	9.02 <sub>3</sub>
9	10.08 <sub>2</sub>	9.86 <sub>2</sub>			9.25 <sub>8</sub>	9.08 <sub>7</sub>			10.01 <sub>3</sub>	9.78 <sub>3</sub>		
10	10.13 <sub>I</sub>	10.02 <sub>2</sub>	9.74 <sub>2</sub>	9.54 <sub>I</sub>	9.43 <sub>5</sub>	9.35 <sub>5</sub>	9.10 <sub>5</sub>	8.94 <sub>4</sub>	10.03 <sub>2</sub>	9.92 <sub>3</sub>	9.62 <sub>3</sub>	9.41 <sub>2</sub>
11	10.53 <sub>2</sub>	10.31 <sub>2</sub>	10.15 <sub>I</sub>	9.89 <sub>I</sub>	10.10 <sub>4</sub>	9.89 <sub>4</sub>	9.75 <sub>3</sub>	9.62 <sub>3</sub>	10.33 <sub>2</sub>	10.11 <sub>3</sub>	9.93 <sub>3</sub>	9.75 <sub>2</sub>
12	13.23 <sub>I</sub>	12.90 <sub>I</sub>	12.49 <sub>2</sub>	12.01 <sub>3</sub>								
13	13.22 <sub>I</sub>	12.90 <sub>I</sub>	12.44 <sub>I</sub>	12.08 <sub>I</sub>								

ж) Нумерация соответствует табл. I и 2.

Таблица 4. Термодинамические параметры реакций и активации для N-замещенных  $\alpha,\alpha$ -динитроацетамидов<sup>ж)</sup>.

№ III	$pK_a^{\text{наф}}$		$pK_a^{\text{днф}}$		$\lg K_{\Phi}^{\text{наф}}$		$\lg K_{\Phi}^{\text{днф}}$		$\lg K_{\text{меон}}^{\text{эфф}}$	
	$\Delta H^{\circ}$	$-\Delta S^{\circ}$	$-\Delta H^{\circ}$	$-\Delta S^{\circ}$	$-\Delta H^{\circ}$	$\Delta S^{\circ}$	$-\Delta H^{\circ}$	$\Delta S^{\circ}$	$\Delta H^{\ddagger}$	$-\Delta S^{\ddagger}$
I	5.3 <sub>2.1</sub>	-4.3 <sub>7.0</sub>	0.9 <sub>0.5</sub>	11.0 <sub>1.8</sub>	0.4 <sub>1.9</sub>	35.0 <sub>6.4</sub>	6.8 <sub>0.7</sub>	19.2 <sub>2.4</sub>	9.6 <sub>1.1</sub>	26.5 <sub>3.4</sub>
2	3.2 <sub>1.9</sub>	0.7 <sub>6.4</sub>	1.1 <sub>0.6</sub>	10.3 <sub>2.1</sub>	1.4 <sub>1.6</sub>	33.4 <sub>5.5</sub>	5.5 <sub>0.4</sub>	24.1 <sub>1.2</sub>	10.8 <sub>0.6</sub>	22.2 <sub>1.8</sub>
3	1.0 <sub>1.1</sub>	3.8 <sub>3.7</sub>	0.6 <sub>0.6</sub>	8.5 <sub>2.1</sub>	3.1 <sub>0.8</sub>	28.0 <sub>2.7</sub>	5.6 <sub>0.4</sub>	23.0 <sub>1.2</sub>	11.4 <sub>0.7</sub>	20.4 <sub>2.3</sub>
4	-0.4 <sub>0.7</sub>	9.3 <sub>2.4</sub>	1.1 <sub>0.5</sub>	10.8 <sub>1.8</sub>	10.0 <sub>0.5</sub>	0.0 <sub>1.9</sub>	10.3 <sub>0.7</sub>	-0.6 <sub>2.4</sub>	8.1 <sub>0.9</sub>	31.2 <sub>3.1</sub>
5	0.9 <sub>1.5</sub>	6.3 <sub>4.9</sub>	0.8 <sub>0.6</sub>	9.0 <sub>2.1</sub>	1.6 <sub>1.2</sub>	34.1 <sub>4.0</sub>	3.4 <sub>0.4</sub>	30.9 <sub>1.2</sub>	11.2 <sub>0.5</sub>	21.1 <sub>1.6</sub>
6	-0.1 <sub>0.8</sub>	8.4 <sub>2.7</sub>	1.1 <sub>0.5</sub>	9.6 <sub>1.8</sub>						
7	0.1 <sub>0.9</sub>	6.9 <sub>3.0</sub>	0.8 <sub>0.6</sub>	8.1 <sub>2.1</sub>	4.0 <sub>0.7</sub>	27.8 <sub>2.4</sub>	5.1 <sub>0.5</sub>	25.8 <sub>1.5</sub>	11.0 <sub>0.5</sub>	24.6 <sub>1.6</sub>
8	0.4 <sub>0.7</sub>	5.2 <sub>2.4</sub>	0.4 <sub>0.5</sub>	6.5 <sub>1.8</sub>	4.0 <sub>0.6</sub>	28.1 <sub>2.1</sub>	5.1 <sub>0.5</sub>	26.0 <sub>1.5</sub>		
9	0.9 <sub>1.4</sub>	4.7 <sub>4.6</sub>	0.8 <sub>0.6</sub>	7.2 <sub>2.1</sub>					10.9 <sub>0.8</sub>	23.0 <sub>2.8</sub>
10	2.0 <sub>1.1</sub>	0.1 <sub>3.7</sub>	0.3 <sub>0.6</sub>	5.3 <sub>2.1</sub>	4.7 <sub>0.8</sub>	26.8 <sub>2.7</sub>	5.7 <sub>0.4</sub>	25.7 <sub>1.2</sub>	11.7 <sub>1.3</sub>	20.7 <sub>4.3</sub>
11	0.4 <sub>0.9</sub>	2.5 <sub>3.0</sub>	0.5 <sub>0.7</sub>	4.5 <sub>2.4</sub>	5.2 <sub>1.2</sub>	28.1 <sub>4.0</sub>	4.9 <sub>0.8</sub>	29.6 <sub>2.7</sub>	10.2 <sub>1.4</sub>	26.3 <sub>4.7</sub>
12			1.3 <sub>0.5</sub>	4.7 <sub>1.8</sub>			12.5 <sub>0.4</sub>	16.5 <sub>1.2</sub>		
13			2.0 <sub>0.5</sub>	7.0 <sub>1.7</sub>			11.9 <sub>0.4</sub>	18.4 <sub>1.2</sub>		

ж) Нумерация соответствует табл. I и 2. Опущенные на полинтервала цифры представляют собой среднеквадратичные погрешности  $\Delta H$  в ккал/моль и  $\Delta S$  в энтр.ед.

сане [II]) самой медленной стадией процесса становится протонирование этого карбаниона и реакция подвержена общему кислотному катализу. Значения  $k_{\text{МВК}}$ , полученные в водных растворах в исследованном диапазоне рН, как было показано нами ранее [9], не зависят от кислотности и буферной емкости среды и, таким образом, могут характеризовать сравнительную нуклеофильность динитрокарбанионов, однако при использовании метанола в качестве растворителя это требовалось доказать.

Измерения скоростей присоединения к метилвинилкетону в метаноле были проведены нами в буферной системе уксусная кислота - ацетат натрия с различными значениями рН<sub>S</sub> и буферной емкости для двух α,α-динитроацетамидов с заместителями, наиболее сильно отличающимися по индукционному эффекту. Соответствующие данные представлены в табл. 5.

Таблица 5. Величины  $\lg k_{\text{МВК}}^{\text{эфф}}$  (20°C) в метаноле при различных значениях рН<sub>S</sub> и буферной емкости среды.

Адденд RNCOC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , R =	рН <sub>S</sub> при [AcO <sup>-</sup> ] = 0.10 М/л			[AcO <sup>-</sup> ], М/л при рН <sub>S</sub> = 9.7	
	10.1	9.7	9.3	0.10	0.01
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	-0.65 <sub>2</sub>	-0.62 <sub>2</sub>	-0.66 <sub>2</sub>	-0.64 <sub>2</sub>	-0.62 <sub>2</sub>
FC(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-1.03 <sub>2</sub>	-1.07 <sub>2</sub>	-1.05 <sub>2</sub>	-1.03 <sub>2</sub>	-1.03 <sub>1</sub>

Как видно из табл. 5, во всех случаях эффективные константы скорости сохраняют постоянное значение в пределах погрешности опытов. Это свидетельствует о том, что определяющей скоростью стадией является нуклеофильное присоединение аниона динитроацетамида к метилвинилкетону.

Для выяснения роли индукционного и пространственного эффектов заместителя у амидной группы полученные значения рK<sub>a</sub> и  $\lg k_{\text{Ф}}$  коррелировались по двухпараметровым уравнениям полярными ( $\sigma^*$ ) и стерическими (E<sub>S</sub>)<sup>\*</sup> константами заместителей. При

\*) В соответствии с принципом изостерности [13] стерические константы заместителей в соединениях № 6, 7, 8, 10 и II приняты равными значениям E<sub>S</sub> групп CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> соответственно [14].

статистической обработке данных не учитывались точки для незамещенного амида (№ 4) ввиду возможных отличий в характере его сольватации, а также для трет-бутилдинитроацетамида (№ I) в "нитроамидной форме", параметры основности которого определены с большой погрешностью. Величины коэффициентов корреляции в полученных уравнениях колебались в пределах 0.91-0.96, причем параметр чувствительности к стерическому эффекту незначимо отличался от нуля. Таким образом, пространственный эффект заместителя не влияет на основность анионов монозамещенных динитроацетамидов, что согласуется с модельными представлениями [2]. Обработка данных с учетом только индукционного эффекта заместителя дала практически такие же коэффициенты корреляции и значения  $\rho^*$ . Полученные уравнения (для 20°) представлены в табл. 6 (№№ I-4).

Таблица 6.

№№ п/п	Корреляционное уравнение	r	s	n
I	$pK_a^{днф} = (-0.56 \pm 0.06)\sigma^* + (1.45 \pm 0.06)$	0.960	0.13	10
2	$pK_a^{наф} = (-0.92 \pm 0.13)\sigma^* + (2.18 \pm 0.09)$	0.944	0.19	9
3	$lg K_{ф}^{днф} = (0.49 \pm 0.09)\sigma^* + (9.33 \pm 0.06)$	0.907	0.15	9
4	$lg K_{ф}^{наф} = (0.90 \pm 0.10)\sigma^* + (8.53 \pm 0.07)$	0.965	0.14	8
5	$lg K_{ф}^{днф} = (-0.85 \pm 0.15)pK_a^{днф} + (10.55 \pm 0.22)$	0.906	0.16	9
6	$lg K_{ф}^{наф} = (-0.85 \pm 0.15)pK_a^{наф} + (10.55 \pm 0.22)$	0.905	0.16	9
7	$lg K_{ф} = (-1.12 \pm 0.02)pK_a + (10.92 \pm 0.08)$	0.992	0.18	30
8	$lg K_{мвк, H_2O}^{днф} = (-0.13 \pm 0.08)\sigma^* - (1.28 \pm 0.09)$	0.820	0.05	5
9	$lg K_{мвк, H_2O}^{наф} = (-0.48 \pm 0.09)\sigma^* - (0.36 \pm 0.10)$	0.970	0.06	5
10	$lg K_{мвк, MeOH}^{днф} = (-0.13 \pm 0.04)\sigma^* - (0.40 \pm 0.04)$	0.901	0.04	6
11	$lg K_{мвк, MeOH}^{наф} = (-0.29 \pm 0.05)\sigma^* - (0.76 \pm 0.05)$	0.949	0.05	6
12	$pK_{a, 50}^{днф} = (1.05 \pm 0.03)pK_{a, 10}^{днф} + (0.02 \pm 0.04)$	0.997	0.04	10
13	$pK_{a, 50}^{наф} = (0.77 \pm 0.05)pK_{a, 10}^{наф} + (0.26 \pm 0.14)$	0.981	0.15	10
14	$lg K_{ф, 50}^{днф} = (1.00 \pm 0.14)lg K_{ф, 10}^{днф} - (0.58 \pm 0.37)$	0.948	0.15	8
15	$lg K_{ф, 50}^{наф} = (0.79 \pm 0.05)lg K_{ф, 10}^{наф} + (0.15 \pm 0.26)$	0.989	0.11	8

Как видно из уравнений I-4, чувствительность значений  $pK_a$  и  $\lg K_{\Phi}$  к полярному эффекту заместителя для "нитроамидной формы" примерно в I.6-I.8 раза выше, чем для "динитро-формы". По-видимому, это обусловлено вкладом  $\pi$ -электронной проводимости, так как заместитель R в "нитроамидной форме", в отличие от "динитро-формы", непосредственно связан с группой, образующей сопряженную  $\pi$ -электронную систему аниона.

Значение  $pK_a$  незамещенного амида (№ 4, R = H) в нитроамидной форме удовлетворяет общей корреляционной зависимости, а "динитро-форма" его обладает несколько повышенной (на 0.35 ед.  $pK_a$ ) основностью. В то же время основность обеих форм по углероду превышает расчетную на I.6-2.0 лог.ед. Рассмотрение термодинамических параметров равновесия (табл. 4) показывает, что это обусловлено пониженной энтропийной составляющей реакции распада карбинола, превышающей по абсолютной величине энтальпийный вклад, стабилизирующий продукты распада. Однако отнести наблюдаемое отклонение за счет наименьшего стерического эффекта заместителя R = H, сводящего к минимуму пространственные напряжения в динитрометилкарбиноле, по-видимому, нельзя, так как дальнейшее увеличение объема заместителя от R =  $CH_3$  до R =  $C(CH_3)_3$  существенно не изменяет стабильность карбинола. Пространственный эффект заместителя у амидной группы сказывается только в дизамещенных амидах, таких как диметиламид (№ I2) и пиперидид (№ I3) динитроуксусной кислоты, основность которых как по водороду, так и по углероду понижена по сравнению с монозамещенными амидами (примерно на I.4 лог.ед. в  $pK_a$  и на 3.6 лог.ед. в  $\lg K_{\Phi}$ ). В отличие от монозамещенных амидов, где заместитель R может занять транс-положение по отношению к связи  $(NO_2)_2O-C(=O)$ , пространственно не взаимодействуя с реакционным центром, в дизамещенных амидах один из заместителей в любой из двух возможных конформациях амидной группы будет участвовать в таком взаимодействии [2]. Этот эффект имеет ту же природу, что орто-эффект в серии арилдинитрометанов [I2]. Таким образом, повышенная основность по углероду аниона незамещенного динитроацетамида, по-видимому, не связана со строением самого аниона, поскольку он не проявляет существенных аномалий в сравнении с монозамещенными амидами как в от-

ношении основности по водороду, так и нуклеофильности (см. ниже). Она может быть обусловлена дополнительными взаимодействиями, стабилизирующими динитрометилкарбинол (например, внутримолекулярной водородной связью).

Сравнение основности анионов монозамещенных  $\alpha, \alpha$ -динитроацетамидов с общей серией алифатических динитрокарбанионов возможно, если принять  $\sigma_{\text{СОННalk}}^* = \sigma_{\text{СОНН}_2}^* = 1.70$ . Тогда расчетное значение  $pK_a$  "динитро-формы" алкилзамещенных амидов должно составлять  $-0.3$  [3], а  $\lg K_f$   $11.7$  [8] (при  $20^\circ$ ). Таким образом, основность этих соединений как по водороду, так и по углероду повышена на  $2-2.5$  лог.ед., т.е. карбанионы дестабилизированы примерно на  $3$  ккал/моль. Эта дестабилизация, вероятнее всего, обусловлена отталкиванием близко расположенных орбиталей  $\pi$ -электронов динитрокарбаниона и карбонильной группы в  $\alpha$ -положении. Подобный эффект, как указывалось нами ранее [3, 8, 15], наиболее резко выражен в случае  $\alpha$ -галогидных заместителей и  $\alpha$ -нитрогруппы, и значительно слабее - при наличии атомов с неподеленными парами электронов или кратными связями в  $\beta$ -положении к карбаниону, т.е. пространственно более удаленных. В частности, для тринитрометана эффект дестабилизации карбаниона  $\pi$ -электронами несопряженной (по пространственным соображениям)  $\alpha$ -нитрогруппы вызывает увеличение основности по водороду на  $7.7$  лог.ед. [3]. Точно такой же дестабилизирующий эффект несопряженной нитрогруппы может объяснить резкое отличие между наблюдаемым и расчетным значением  $pK_a$  "нитроамидной формы" анионов  $\alpha, \alpha$ -динитроацетамидов ( $\Delta pK_a \sim 8$  лог.ед.). Таким образом, близость свободных энергий "нитроамидной" и "динитро-" форм анионов динитроацетамидов, позволяющая наблюдать конформационное равновесие, обусловлена случайным балансом вкладов резонансного, индукционного эффектов и эффекта  $\pi$ -электронного отталкивания в этих формах.

Сравнение величин  $\rho^*$  в уравнении I (табл. 6) с аналогичным значением для серии алифатических динитрокарбанионов  $RC(NO_2)_2^-$  [3] позволяет оценить трансмиссионный коэффициент группировки  $-NHC(=O)-$ , который составляет  $0.17$ , что согласуется с литературными данными ( $0.19$  [16]). В то же время для ароматического ряда величина этого коэффициента несколько выше ( $0.27 \pm 0.03$  [17])

вероятно, благодаря вкладу  $\pi$ -электронной проводимости, который и в нашем случае увеличивает значение  $\rho^*$  "нитроамидной формы", как указывалось выше.

Ранее нами было показано, что в сериях алифатических [8] и жирноароматических [12] динитрокарбанионов основность по углероду изменяется пропорционально основности по водороду с коэффициентом пропорциональности, близким к единице. Аналогичная зависимость, как это следует из уравнений 5 и 6 в табл. 6, наблюдается и для обоих конформеров динитроацетамидов. Включение в общую статистическую обработку данных для алифатической, жирноароматической серий и "динитро-форм"  $\alpha, \alpha$ -динитроацетамидов приводит к уравнению 7 (табл. 6), которое отличается высокими показателями корреляции и охватывает диапазон изменения основности в 5 порядков. Наличие такой корреляции свидетельствует о компенсации различных структурных влияний (пространственного, эффекта  $\pi$ -электронной дестабилизации и т.д.) на основность динитрокарбанионов по водороду и углероду. Интересно, что и основность "нитроамидной формы" удовлетворительно описывается тем же общим уравнением 7.

Рассмотрение термодинамических параметров ионизации замещенных  $\alpha, \alpha$ -динитроацетамидов (табл. 4) показывает, что изменение энтальпии при ионизации близко к нулю; это характерно для сильных СН-кислот [18]. Энтропия ионизации "динитро-формы" становится менее отрицательной при увеличении кислотности соединения, приближаясь к величине  $-5$  энтр.ед. Такое изменение энтропии соответствует уменьшению жесткости сольватной оболочки при усилении стабилизации карбаниона за счет "внутренних" структурных факторов. В предельном случае, когда карбанион сольватирован не более чем исходная СН-кислота, энтропия ионизации должна быть близка к абсолютной энтропии водородного иона, составляющей величину порядка  $-5 + -2$  энтр.ед. [18]. Таким образом, наблюдаемые значения  $\Delta S^\circ$  подтверждают сделанный ранее [19,20] вывод о слабой сольватации динитрокарбанионов. По-видимому, то же можно сказать и о "нитроамидной форме" анионов динитроацетамидов, хотя величины  $\Delta S^\circ$  для них определены с большей погрешностью.

Значения термодинамических параметров равновесия реакции

Анионы соответствуют наблюдавшимся в общей серии алифатических динитрокарбанионов [8]; детальный анализ их затруднен ввиду того, что суммарная реакция состоит из трех последовательных стадий.

Рассмотрим теперь скорости присоединения анионов динитроацетамидов к метилвинилкетону по Михаэлю, характеризующие нуклеофильность этих карбанионов. Прежде всего следует отметить весьма слабую зависимость скоростей от индукционного эффекта заместителя у амидной группы (уравнения 8-II в табл. 6). При этом, как и в параметрах основности, чувствительность "нитроамидной формы" к полярному эффекту выше, чем у "динитро-формы"; по рассмотренным выше причинам. Ранее [9] для серии алифатических динитрокарбанионов в реакции с метилвинилкетона в водном растворе было получено значение  $\rho^{\ddagger} = -0.97 \pm 0.16$ ; с учетом трансмиссионного коэффициента амидной группы 0.17 расчетное значение  $\rho^{\ddagger}$  для "динитро-формы" должно составлять около -0.16, что близко к наблюдаемой величине. Причины этой низкой чувствительности, связанные с малой степенью образования связи в переходном состоянии, уже обсуждались нами [9].

Наблюдаемые значения  $\lg k_{\text{МВК}, \text{H}_2\text{O}}^{\text{ДНФ}}$  близки к рассчитанным исходя из величины  $\sigma^{\ddagger}$  алкиламидной группы ( $\lg k_{\text{расч.}} = -1.35$ ), т.е. дестабилизирующий карбанион  $\alpha$ -эффект карбонильной группы слабо проявляется в нуклеофильности. Это опять-таки обусловлено малой степенью связанности в переходном состоянии, благодаря чему его структура (а, следовательно, и действующие на него эффекты) не намного отличается от структуры карбаниона, что приводит к компенсации  $\alpha$ -эффекта при рассмотрении скоростей. В связи с этим можно отметить, что выявление  $\alpha$ -эффекта в нуклеофильности путем анализа отклонений в корреляциях между скоростями нуклеофильных реакций и равновесиями ионизации нуклеофилов [20] возможно лишь в том случае, если энергия дестабилизации за счет  $\alpha$ -эффекта изменяется нелинейно с координатой реакции (причем здесь фиксируется не весь  $\alpha$ -эффект, а только его нелинейная составляющая). В противном случае  $\alpha$ -эффект в переходном состоянии будет пропорционален этому эффекту в конечном состоянии, с коэффициентом пропорциональности, равным брэнстедовской величине  $\beta$ , и соответствующая точка не

будет отклоняться от общей корреляции  $\lg k - pK_a$ . Более надежный метод обнаружения  $\alpha$ -эффекта состоит в анализе влияния различных структурных факторов на нуклеофильность по уравнениям ЛСЭ, как это и сделано в настоящей работе.

Сравнение величин  $\lg k_{\text{МВК}}$  в воде и метаноле показывает, что для "динитро-формы" скорости присоединения к метилвинилкетону в метаноле повышены в 6-8 раз. В то же время в реакции с другим непредельным соединением - метилакрилатом - для двух соединений это увеличение скорости незначительно - примерно в 2 раза (табл. 7). В серии алифатических динитрокарбанионов ско-

Таблица 7. Логарифмы констант скорости присоединения  $\alpha, \alpha$ -динитроацетамидов к метилакрилату в воде и метаноле при 20°.

Соединение	$\lg k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{наф}}$	$\lg k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{днф}}$	$\lg k_{\text{MeOH}}^{\text{наф}}$	$\lg k_{\text{MeOH}}^{\text{днф}}$
$\text{NH}_2\text{COC}(\text{NO}_2)_2^-$	-1.41	-1.56	-1.80	-1.20
$\text{CH}_3\text{NHCOC}(\text{NO}_2)_2^-$	-0.87	-1.54	-1.59	-1.26

рости присоединения к метилакрилату в метаноле понижены по сравнению с водой в 1.5-2 раза, а для арилдинитрометанов в реакции с метилвинилкетонном - во столько же раз увеличены [22]. Таким образом, влияние перемены растворителя в общем незначительно и, вероятно, определяется в основном различиями в сольватации непредельного соединения в метаноле и воде. Действительно, метилакрилат, в отличие от метилвинилкетона, лишь ограниченно растворим в воде (т.е. слабее сольватирован), тогда как с метанолом оба соединения смешиваются во всех соотношениях. Таким образом, метилакрилат должен быть относительно более реакционноспособен в воде, что и наблюдается на опыте. Энергии же сольватации динитрокарбанионов в воде и метаноле различаются несущественно. Так, по данным [23], первые теплоты растворения натриевой соли тринитрометана (близкого аналога  $\alpha, \alpha$ -динитроацетамидов) в воде и метаноле составляют соответственно 7.8 и -1.7 ккал/моль. Разница между ними, равная 9.5 ккал/моль, почти точно соответствует разнице в теплотах сольватации иона натрия в этих растворителях (9 ккал/моль [24]). Следовательно, небольшое различие в скоростях реакции Михаэля при переходе от воды к метанолу говорит о незначительных различиях в сольвата-

ции переходного состояния в этих растворителях, что объяснимо, если учесть близость переходного состояния к исходному.

Для "нитроамидной формы" в общем справедливы те же выводы, а небольшие отличия от поведения "динитро-формы" не поддаются однозначному объяснению из-за более ограниченного объема информации.

Значения термодинамических параметров активации реакции Михаэля в метаноле получены только для эффективных констант (см. табл.4), так как для большинства соединений неизвестна температурная зависимость констант конформационного равновесия. Если предположить, что  $\Delta H^0$  конформационного равновесия в среднем составляет 1.3 ккал/моль, как для трех исследованных соединений [2], то значения  $\Delta H^\ddagger$  "динитро-формы" окажутся выше эффективных значений на 1 ккал/моль, а для "нитроамидной формы" - ниже их на 0.3 ккал/моль. Соответственно  $\Delta S^\ddagger$  "динитро-формы" выше эффективных значений на 1.9 энтр.ед., а для "нитроамидной формы" - ниже на 4.4 энтр.ед. Для реакции присоединения  $\text{CH}_3\text{NHCO}(\text{NO}_2)_2$  (соединение № 5) к метилвинилкетону в водном растворе эффективные значения  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  составляют соответственно 11.2 ккал/моль и -24.8 энтр.ед. [9]. Таким образом, различие в скоростях в воде и метаноле обусловлено энтропийным фактором, что согласуется с вышеприведенным обсуждением.

Существование изоравновесного соотношения в данной серии может быть проверено только путем сопоставления логарифмов констант при двух температурах (предпочтительно при 10 и 50°), так как погрешности определения  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ , а также  $\rho^*$  при разных температурах не позволяют сделать определенных выводов. Соответствующие уравнения (№№ 12-15 в табл. 6; незамещенный амид исключен из корреляций) показывают, что для "динитро-формы" величины угловых коэффициентов  $\alpha$  близки к единице, что соответствует изоэнтальпийности серии; для "нитроамидной формы" значения  $\alpha$  равны  $0.78 \pm 0.05$ , однако в пределы достоверности попадает отношение  $T_1/T_2$ , что не позволяет с приемлемой точностью определить значение изоравновесной температуры.

#### Экспериментальная часть

Калиевые соли N-замещенных  $\alpha, \alpha$ -динитроацетамидов, использованные в опытах, приготовлены нами путем взаимодействия щелоч-

ных солей динитрометана с изоцианатами, а также при реакции хлорангидрида хлординитроуксусной кислоты с аминами и последующим дехлорированием продуктов иодистым калием [25]. Соли очищали как описано в [2]. Метанол абсолютировали металлическим магнием и перегоняли при  $65.0 \pm 0.5^\circ$ . Буферные растворы в метаноле были приготовлены растворением безводных уксусной кислоты и ацетата натрия в требуемом соотношении;  $pH_S$  рассчитывались из значения  $pK_a$  уксусной кислоты в метаноле, равного 9.52 [26]. Метилвинилкетон и метилакрилат использовали в виде 10%-ных растворов в метаноле, приготовленных из свежеперегнанных реактивов, кипящих при  $79.5-80$  и  $79.8-80.2^\circ$  соответственно (содержание двойных связей 99.4-99.6%).

Измерения скоростей и равновесий проводились на спектрофотометре СФ-16 в 1-см кюветах с притертыми пробками, термостатированных с точностью до  $0.1^\circ$ . Для расчета эффективных констант использовались значения оптических плотностей на длине волны максимума "динитро-формы" анионов [2]. Приведенные в таблицах № 1-3 значения констант представляют собой средние из 4-5 независимых определений.

Константы ионизации  $\alpha, \alpha$ -динитроацетамидов определялись в фосфатных буферных растворах ( $pH \geq 1.2$ ) с ионной силой 0.10 и в водных растворах хлорной кислоты с использованием определенных ранее значений функции кислотности [27]. Все соединения были стабильны в растворах в течение времени, необходимого для измерений. Константы равновесия реакции Анри определялись как описано ранее [8]. Скорости присоединения анионов динитроацетамидов к метилвинилкетону и метилакрилату в метаноле измерялись в условиях кинетического уравнения псевдопервого порядка, при 150-3000 - кратном избытке непердельного соединения, в ацетатных буферных растворах с  $pH_S = 9-10$  и ионной силой 0.01. Для большинства исследованных соединений были препаративно получены аддукты реакции Михаэля. Их растворы в буферных средах, использованных для измерения скоростей, не изменяли оптической плотности в течение времени кинетических опытов, что говорит о необратимости реакции Михаэля в изученных условиях.

## Литература

1. И.В.Целинский, И.Н.Шохор, С.Л.Чураков, *ЖОрХ*, 5, 1572 (1969).
2. В.К.Крылов, И.В.Целинский, *Реакц. способн. орг. соед.*, 9, 729 (1972).
3. И.В.Целинский, А.С.Космынина, В.Н.Дронов, И.Н.Шохор, *Реакц. способн. орг. соед.*, 7, 50 (1970).
4. H.G.Adolph, M.J.Kamlet, *J.Am.Chem.Soc.*, 88, 4761 (1966).
5. G.B.Barlin, D.D.Perrin, *Quart. Rev.*, 20, 75 (1966).
6. M.E.Sitzmann, H.G.Adolph, M.J.Kamlet, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 2815 (1968).
7. А.И.Тальвик, *Реакц. способн. орг. соед.*, 9, 233 (1972).
8. В.К.Крылов, И.В.Целинский, *Реакц. способн. орг. соед.*, 7, 78 (1970).
9. В.К.Крылов, И.В.Целинский, Л.И.Багал, М.Ф.Козлова, *Реакц. способн. орг. соед.*, 7, 612 (1970).
10. Э.Илиэл, *Стереохимия соединений углерода*, "Мир", М., 1965, стр. 136.
11. L.A.Kaplan, H.V.Pickard, *J.Am.Chem.Soc.*, 93, 3447 (1971).
12. И.В.Целинский, Г.И.Колесецкая, *Реакц. способн. орг. соед.*, 8, 79 (1971).
13. И.В.Тальвик, В.А.Пальм, *Реакц. способн. орг. соед.*, 8, 445 (1971).
14. Справочник химика, т. Ш, "Химия", Л., 1964, стр. 954.
15. В.Н.Дронов, канд. дисс., Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1972.
16. А.А.Шаповалов, С.Д.Данилов, О.Н.Власов, Н.И.Швецов-Шилковский, *Реакц. способн. орг. соед.*, 9, 131 (1972).
17. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, *Корреляционный анализ в органической химии*, Изд. Ростовского Университета, 1966, стр. 62.
18. R.H.Boyd, *J.Am.Chem.Soc.*, 87, 430 (1965).
19. Ю.Н.Белоконь, Н.Г.Фалеев, В.М.Беликов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, 1039; 1971, 335.
20. С.С.Одокиенко, канд. дисс., Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1972.
21. G.Biggi, F.Pietra, *J.Chem.Soc.*, в 1971, 44.
22. В.К.Крылов, канд. дисс., Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1971.
23. С.С.Одокиенко, В.Ф.Селиванов, Б.В.Гидаспов, *Тезисы научно-технич. конф. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1971, стр. 20.*

24. К.П.Мищенко, Г.М.Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, "Химия", Л., 1968, стр. 79.
25. И.В.Целинский, В.К.Крылов, ЖОрХ, 10, (1974) (в печати).
26. T.Shedlevsky, R.L.Keay, J.Phys.Chem., 60, 151 (1956).
27. И.В.Целинский, Г.И.Колесецкая, А.С.Космынина, Реакц. способн. орг. соед., 6, 233 (1969).

Anions of Dinitromethyl Compounds. XXXV. Basicity and Nucleophilicity of N-Substituted  $\alpha,\alpha$ -Dinitroacetamide Carbanions

I.V. Tselinsky and V.K. Krylov

Leningrad Lensoviet Institute of Technology,  
Leningrad

Received July 11, 1973

S u m m a r y

Measurements are made of  $pK_a$  values, equilibrium constants of the Henry reaction with formaldehyde ( $K_{\text{H}}$ ) (in aqueous solution), and rate constants of nucleophilic Michael addition to methyl vinyl ketone ( $k_{\text{MBK}}$ ) (in water and methanol) for a series of N-substituted  $\alpha,\alpha$ -dinitroacetamides,  $\text{RNHCOCH}(\text{NO}_2)_2$ , whose carbanions exist in solution as a mixture of two conformers. Equilibrium and rate constants (Tables 1-3) as well as thermodynamic  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values (Table 4) for both conformers are calculated with the use of conformational equilibrium constants,  $K_k$ .

The effective rate constants of the Michael addition to methyl vinyl ketone in methanol are shown to be independent of  $pH_g$  and buffer capacity values (Table 5), which proves the rate-determining step to be the nucleophilic addition of a dinitrocarbanion to the methyl vinyl ketone molecule.

The values of  $pK_a$  and  $\log K_{\text{H}}$  are correlated with Taft's  $\sigma^*$  constants of the substituent R (Table 6, Eqns.(1)-(4)). The deviations of the points for the unsubstituted amide (No.4) and disubstituted compounds (Nos. 12 and 13) are discussed in terms of variable steric effects and intramolecular hydrogen bond formation. Comparison of the  $pK_a$  and  $\log K_{\text{H}}$  values of the "dinitro-form" (in which both nitro groups are coplanar) with that of the general series

$\text{RCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2^-$  reveals an enhanced hydrogen and carbon basicity of the former resulting from a carbanion destabilization owing to mutual  $\pi$ -electron repulsion of the carbonyl and dinitromethyl moieties. An analogous effect of the unconjugated nitro group operates in trinitromethide and the "nitroamide form" of  $\alpha,\alpha$ -dinitroacetamide carbanions increasing their basicity by ca. 8 log. units. Inductive transmission factor for the amide group,  $-\text{NHC}(=\text{O})-$ , is evaluated as 0.17 on the basis of  $\rho^*$  values for corresponding dinitromethyl series.

Hydrogen and carbon basicity values ( $\text{pK}_a$ 's and log's K) of  $\alpha,\alpha$ -dinitroacetamide carbanions are mutually correlated with the slope approaching unity just as in the general series  $\text{RC}(\text{NO}_2)_2^-$  (Table 6, Eqns. (5) and (6)). A combined treatment of all available data for 1,1-dinitrocarbanions gives Eqn. (7) (Table 6) which shows that various structure factors influence hydrogen and carbon basicity in a similar way.

The values of  $\alpha,\alpha$ -dinitroacetamide carbanions nucleophilicity in the Michael reaction ( $\log k_{\text{MBK}}$ ) are but weakly influenced by the polar effect of the substituent R (Eqns. (8)-(11) in Table 6). This is associated with a small degree of bond formation in the transition state of the Michael reaction. The  $\alpha$ -effect of the carbonyl group does not show up in nucleophilicity for the same reason.

The rates of nucleophilic addition to methyl vinyl ketone in methanol are higher by 6-8 times as compared of that to aqueous solution (Table 1) whereas for the addition to methyl acrylate the difference is smaller (1.5-2 times, see Table 7). This implies a major role of the unsaturated acceptor solvation in determining the rates in these solvents.

## О ЗАВИСИМОСТИ КИСЛОТНОСТИ МОНОНИТРОАЛКАНОВ ОТ СТРОЕНИЯ

И.В.Целинский и В.Н.Дронов

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета,  
Ленинград, Л-13, Московский пр., 26.

Поступило 11 июля 1973 г.

Проведен анализ литературных данных по кислотности мононитроалканов в зависимости от эффектов строения и среды. Показано, что для получения удовлетворительных количественных закономерностей необходим учет индукционного, пространственного эффектов, а также факторов специфической сольватации и  $\rho(\pi)$ - $\pi$ -электронного отталкивания (термодинамический  $\alpha$ -эффект), основанный на модельных представлениях и независимых данных по реакционной способности различных классов кислот. Выведены значения констант  $\alpha$ -эффекта ряда заместителей. Предположено, что криволинейный характер зависимости  $pK_a$  нитроалканов от полярных констант  $\sigma^*$  заместителя обусловлен конкурирующим влиянием специфической сольватации нитрокарбанионов.

Сложный характер зависимости кислотности мононитроалканов  $R_1R_2CHNO_2$  от строения обусловил появление самых разноречивых точек зрения на эту проблему. В числе факторов, определяющих значения  $pK_a$ , упоминаются индукционный, стерический эффекты, гиперконъюгация, сольватация, "эффект окружения", а также чисто формальные "эффекты", например, число  $\alpha$ - и  $\beta$ -водородных атомов [2]. При этом в зависимости от вкусов различных авторов тем или иным факторам отдавалось предпочтение, что привело к появлению целого спектра корреляционных уравнений (табл. I) с самыми разнообразными значениями коэффициентов чувствительности к структурным эффектам. Эта многочисленность сама по себе характеризует низкую предсказательную ценность подобных уравнений и вместе с тем указывает на опасность формального подхода к анализу реакционной способности. Очевидно, что включение любого члена в корреляционное уравнение должно быть оправдано независимыми данными или теоретическими представлениями, для

Таблица I. Уравнения, коррелирующие кислотность нитроалканов.\*)

№ пп	Уравнение	Ссылка
1	$pK_a = pK_a^0 - 7.3\Sigma\sigma_I - 30\Sigma\sigma_R^-$	1
2	$pK_a = pK_a^0 - 2.8\Sigma\sigma^* + 8.5\Sigma\sigma_R^- - 18.6\sigma_R^-\sigma_R^+ + 2.6(n - 1)$	2
3	$pK_a = -58 + 0.9\Sigma\sigma^* + 63\Sigma\sigma_R^- - 83\sigma_1^-\sigma_2^-$	3
4	$pK_a = 12.64 - 2.6\Sigma\sigma^*$	4
5	$pK_a = 13.57 - 2.54\Sigma\sigma^*$	5
6	$pK_a = 14.4 - 0.57\sigma^* + 7.5\sigma_R^- + 1.26E_s^0 - 1\epsilon n$	6
7	$pK_a = 9.11 + 0.48E_s^0$	7
8	$pK_a = 8.5 + 0.5E_s^0 - 0.4\sigma^* + 0.6 n$	8

\* ) Серии 1-6 -  $X_1X_2X_3CH$ , серии 7 и 8 -  $XCH_2NO_2$

того, чтобы полученные результаты имели физический смысл. При этом желательно выделить в пределах данного класса соединений узкие реакционные серии с вариацией ограниченного числа (в идеале только одного) структурных параметров, чтобы таким образом последовательно определять влияния различных структурных факторов.

Приступая к анализу кислотности нитроалканов, следует, на наш взгляд, руководствоваться следующими представлениями, полученными на основании изучения пространственной конфигурации [12-14], сольватации [15-19] и реакционной способности карбокислот [8, 9, 11, 24, 25, 27]:

I. Углеродный атом нитрокарбаниона  $sp^2$ -гибридизован, т.е. три его заместителя находятся в одной плоскости и углы между связями близки к  $120^\circ$ . Длины связей C=N и N-O составляют соответственно  $1.38 \pm 0.02$  и  $1.29 \pm 0.02$  Å. Построение молекулярных моделей с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов атомов указывает на пространственное взаимодействие нитрокарбаниона с разветвленным в  $\alpha$ -положении алкильным заместителем, что должно приводить к определенной дестабилизации аниона и уменьшению кислотности. Пространственный эффект  $\beta$ -разветвления, наоборот, может дестабилизировать СН-кислоту, тем самым усиливая кис-

лотность.

2. Нитрокарбанионы в водном растворе специфически сольватированы за счет образования водородных связей с кислородными атомами нитрогруппы [15-17]. Теплота сольватации их составляет примерно 100 ккал/г-ион, т.е. такая же, как у ацетат-иона [18] и значительно больше, чем, например, для динитрокарбанионов (~60 ккал/г-ион). Водородная связь осуществляет надмолекулярную дисперсию заряда нитрокарбаниона и таким образом усиливает кислотность нитроалканов. При этом важно отметить, что надмолекулярная дисперсия осуществляется за счет внутримолекулярной делокализации, что может приводить к совершенно различному характеру распределения заряда нитрокарбаниона в гидроксильных и апротонных растворителях [19].

Очевидно, что электроноакцепторные заместители будут стремиться поляризовать заряд нитрокарбаниона в направлении углеродного атома, т.е. противодействовать силам специфической сольватации и таким образом ослаблять её.

3. Чувствительность величин  $pK_a$  соединений, у которых кислотный протон и заместитель присоединены к одному атому, к индукционному эффекту заместителя ( $\rho^*$ ) составляет в среднем  $3.1 \pm 0.5$ . Эти данные основаны на исследовании серий алифатических аминов [20], фосфинов [21], спиртов [22,23], тиолов [24],  $\alpha$ -кетозэфиров [24],  $\alpha$ -нитроэфиров [9,11] и гем-динитросоединений [25]. В тех же пределах находятся значения  $\rho^*$  карбоновых кислот [26] и I-замещенных 2,4-дикетонов [27,28], если учесть трансмиссионный коэффициент карбонильной группы (0.67 [29]). Логично предположить, что в отсутствие посторонних эффектов такие же значения  $\rho^*$  можно ожидать и для мононитроалканов.

4. Атомы или группы, содержащие неподеленные пары электронов или кратные связи, расположенные вблизи карбаниона, дестабилизируют его вследствие эффекта  $p(\pi)-\pi$ -электронного отталкивания [8,25,30-32]. Этот эффект зависит от взаимной ориентации и удаленности соответствующих орбиталей в пространстве, а также их заселенности, и может быть весьма значительным по величине. Так, в наиболее широко исследованной серии гем-динитроалканов [25,33] эффект  $\alpha$ -фтора понижает кислотность более чем на 12 лог.ед. по сравнению с вычисленной на основе значе-

ния  $\sigma^*$ ,  $\alpha$ -нитрогруппы - на 8 лог.ед.,  $\alpha$ -карбометоксильной или амидной групп - на 2 лог.ед. Естественно, что он значительно ослабевает с расстоянием. Так, в той же серии дестабилизирующий эффект трех атомов фтора в  $\beta$ -положении (т.е. трифторметильной группы в  $\alpha$ -положении) понижает кислотность на 5 лог.ед., нитрильной группы в  $\beta$ -положении - на 1,4 лог.ед., карб-алкоксильной - на 0.2 лог.ед. Экстраполируя эти данные на серию мононитроалканов, следует учесть локализацию заряда нитро-нат-иона преимущественно на кислородных атомах, в отличие от динитрокарбанионов. Это должно уменьшать эффект р- $\pi$ -электронного отталкивания в серии мононитроалканов по сравнению с гемдинитросоединениями.

5. Сейчас можно считать достаточно твердо установленным, что эффект гиперконъюгации в нейтральных соединениях настолько мал, что им можно пренебречь [34, 35]. Гиперконъюгация отражает поляризуемость алкильных групп, которая стабилизирует как положительные, так и отрицательные заряды, причем наиболее сильно - локализованные заряды [36-40]. В нитрокарбанионах в водном растворе, где заряд практически нацело смещен к атомам кислорода нитрогруппы, влияние гиперконъюгации, по-видимому, несущественно. Во всяком случае, относимое ранее за счет гиперконъюгации повышение кислотности в ряду нитрометан < нитроэтан < 2-нитропропан [41] объясняется различиями в сольватации соответствующих нитрокарбанионов в водном растворе, поскольку в среде дипольных апротонных растворителей этот эффект исчезает. [16, 17].

6. Другие "эффекты", упомянутые выше, не имеют четкого физического обоснования, а были призваны лишь объяснить отклонения отдельных точек от многопараметровых корреляционных зависимостей; в отсутствие подтверждающих данных целесообразно не принимать их во внимание.

Основываясь на этих представлениях, для оценки влияния индукционного эффекта на кислотность мононитроалканов следует выбрать серию первичных нитросоединений  $RCH_2NO_2$  с максимальным диапазоном значений  $\sigma^*$  заместителя R, по возможности не содержащую объемистых заместителей. Имеющиеся в литературе данные для первичных нитроалканов [8,42] приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения  $pK_a$  нитроалканов  $RCH_2NO_2$  при  $25^\circ$  в водном растворе [8,42].

№№ ПП	R	$\sigma^*$	$pK_a$	№№ ПП	R	$\sigma^*$	$pK_a$
1	$(CH_3)_2CH$	-0.19	9.24	8	$C_6H_5CH_2$	0.22	8.78
2	$(CH_3)_3CCH_2$	-0.17	8.24	9	$NO_2CH_2CH_2$	0.55	8.70
3	$(CH_3)_2CHCH_2$	-0.14	8.56	10	$C_2H_5OCOCH_2$	0.71	8.65
4	$CH_3CH_2CH_2$	-0.11	8.86	11	$NCCH_2$	1.30	8.31
5	$CH_3CH_2$	-0.10	8.98	12	$F_3C$	2.60	7.40
6	$CH_3$	0	8.46	13	$Cl$	2.90	7.20
7	$CH_3OCH_2CH_2$	0.19	8.62	14	$F$	3.10	9.50

Как видно из таблицы, для соединений с алкильными заместителями при практически неизменном индукционном эффекте наблюдается разброс значений  $pK_a$  в пределах одного порядка. Попытка связать эти отклонения с пространственным эффектом заместителя дала удовлетворительную корреляцию со стерическими константами  $E_s^\circ$ , за исключением соединений № I и 6 [8,42]. Однако следует иметь в виду не универсальный характер стерических постоянных, величины которых, в частности, в данной реакции, не согласуются с модельными представлениями. Противоположный эффект  $\alpha$ - и  $\beta$ -разветвления подтверждается различными знаками отклонений  $pK_a$  соединений № I и № 2 по сравнению со средним значением  $pK_a = 8.7$  для алкилзамещенных нитрометанов и аналогичен таким же эффектам в сериях гем-динитроалканов [25],  $\alpha$ -нитроэфиров [9,11] и  $\beta$ -дикарбонильных соединений [8]. Разброс точек для остальных соединений с алкильными заместителями в пределах 0.5 лог. ед. может быть обусловлен трудно поддающимися учету конформационными эффектами и стерическими препятствиями сольватации нитрокарбанионов.

Для определения чувствительности величин  $pK_a$  к индукционному эффекту заместителя наибольший интерес представляют соединения с сильными электроноакцепторными группами. Однако практически все они (№№ II-14 в табл. 2) способны к проявлению эффекта  $p-\pi$ -электронного отталкивания, влияние которого необ-

ходимо учесть и отделить. К сожалению, в настоящее время не существует констант, количественно характеризующих этот эффект (который мы назовем термодинамическим  $\alpha$ -эффектом по аналогии с соответствующим эффектом в нуклеофильности). Мы попытались вывести эти константы (условно названные А-константами) из серии алифатических динитрометильных соединений, которая не осложнена эффектами сольватации и в которой вклады различных структурных эффектов достаточно хорошо разделены. [25,33]. Отклонения величин  $pK_a$  производных динитрометана с заместителями, проявляющими  $\alpha$ -эффект, от рассчитанных исходя из значений  $\sigma^*$ , приняты нами за количественную меру  $\alpha$ -эффекта (табл. 3), а чувствительность этой серии к  $\alpha$ -эффекту (обозначаемая как  $\alpha$ ) по условиям стандартизации равна единице.

Таблица 3. Константы  $\alpha$ -эффекта (А) некоторых заместителей.

R	F	Cl	Br	I	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CN
A	12.7	7.9	7.5	5.7	5.0	1.4

Чувствительность величин  $pK_a$  мононитроалканов к  $\alpha$ -эффекту заместителей можно определить из разницы  $pK_a$  фтор- и хлорзамещенных [8,43], имеющих близкие значения индукционных констант  $\sigma^*$  и в то же время наиболее сильно различающихся по величине  $\alpha$ -эффекта, по отношению к разнице  $pK_a$  фтор- и хлординитрометанов (4.2 лог.ед.). Для серии  $RCH_2NO_2$  она составляет 0.55, для  $RCH(CH_3)NO_2$  0.52, для  $RCH(F)NO_2$  - также 0.55, т.е. сохраняет приблизительно постоянную величину, меньшую единицы, что соответствует различиям в характере делокализации заряда моно- и динитрокарбанионов.

Используя эти данные, нетрудно рассчитать исправленные на величину  $\alpha$ -эффекта значения  $pK_a$  ( $pK_a^{испр.} = pK_a^{экср.} - A\alpha$ ) соединений № II-IV в табл. 2, которые составляют соответственно 7.5, 4.7, 3.9 и 3.6.

Зависимость величин  $pK_a^{испр.}$  (для соединений № I-IV -  $pK_a^{экср.}$ ) от полярных констант заместителей  $\sigma^*$ , представленная графически на рис. I, может служить для оценки влияния индукционного эффекта на кислотность мононитроалканов. Как

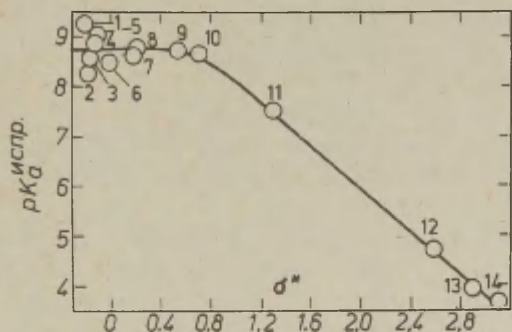


Рис. 1. Зависимость кислотности нитроалканов  $RCH_2NO_2$  от полярного эффекта заместителя R.

видно, эта зависимость лучше всего описывается кривой линией, имеющей близкий к нулю или даже положительный наклон в области электронодонорных алкильных заместителей и отрицательный - в области электроноакцепторных. В интервале значений  $\sigma^*$  от 0.7 до 3.1 зависимость практически линейна и описывается уравнением:  $pK_a^{испр.} = 10.0 - 2.1 \sigma^*$ . Таким образом, индукционный эффект заместителя оказывает вполне ощутимое влияние на кислотность мононитроалканов. Отличие величины  $p^*$  от вышеуказанного среднего значения 3.1, а также уменьшение её при падении электрооттягивающей силы заместителя отражает, на наш взгляд, конкуренцию индукционного и сольватационного эффектов. По мере уменьшения величины  $\sigma^*$  заместителя усиливается роль стабилизации нитрокарбаниона за счет его специфической сольватации, что приводит к прогрессивному уменьшению величины  $p^*$ . Формально близость её к нулю означает, что нитронат-ион обладает такой же электрооттягивающей силой, как и нейтральная нитрометильная группа. Однако такой парадоксальный на первый взгляд вывод не вполне правомерен, так как он основывается на

значениях  $\sigma^*$  алкильных групп, полярный эффект которых имеет иную природу, нежели у электроноакцепторных заместителей [44]. В заключение можно отметить, что аналогичное изменение величин  $\rho^*$  в зависимости от электроноакцепторности заместителя наблюдалось также в серии замещенных малонитрилов, где, как можно полагать, оно обусловлено изменением степени сольватации дицианокарбанионов.

#### Литература

1. R.W.Taft, Jr., J. Am. Chem. Soc., 79, 5075 (1957).
2. В.М.Беликов, А.И.Тальвик, Ц.Б.Корчемная, Реакц. способн. орг. соед., 2, 10 (1965).
3. А.И.Тальвик, Реакц. способн. орг. соед., 2, 35 (1965).
4. В.И.Словецкий, А.А.Файнзильберг, С.С.Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 989.
5. В.И.Словецкий, А.А.Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер.хим., 1968, 1048.
6. В.М.Беликов, Ц.Б.Корчемная, Реакц. способн. орг. соед., 6, 627 (1969).
7. А.И.Тальвик, Х.Р.Тимотхеус, Э.Х.Лоодмаа, В.Г.Тимотхеус, Т.И.Сарапуу, А.Х.Лахт, В.О.Кээби, Реакц. способн. орг. соед., 8, 409 (1971).
8. А.И.Тальвик, Реакц. способн. орг. соед., 9, 233 (1972).
9. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, Реакц. способн. орг. соед., 3, 125 (1966).
10. А.И.Тальвик, В.Г.Тимотхеус, Х.Р.Тимотхеус, Реакц. способн. орг. соед., 4, 478 (1967).
11. Х.Р.Тимотхеус, Р.А.Тампере, Р.Я.Хиоб, Реакц. способн. орг. соед., 8, 109 (1971).
12. D.S.Sutor, F.J.Llewellyn, M.S.Maslen, Acta Cryst., 2, 145 (1954).
13. Н.В.Григорьева, Н.В.Марголис, И.В.Целинский, В.В.Мельников, Г.В.Макаренко, ЖСХ, 14 (1973) (в печати).
14. N.Jonathan, J.Mol.Spectr., 2, 105 (1961).
15. Ю.Н.Белоконь, Н.Г.Фалеев, В.М.Беликов, Изв. АН СССР, сер.хим., 1969, 1039.
16. Н.Г.Фалеев, Ю.Н.Белоконь, В.М.Беликов, Изв. АН СССР, сер.хим., 1970, 73.

17. В.М.Беликов, Ю.Н.Белокопъ, Н.Г.Фалеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 335.
18. С.С.Одокиенко, канд. дисс., Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1972.
19. В.С.Kerber, A.Porter, J.Am.Chem.Soc., 91, 366 (1969).
20. Н.К.Hall, Jr., J.Am.Chem.Soc., 79, 5441 (1957).
21. W.M.Henderson, Jr., C.A.Streuli, S.A.Buckler, J.Am.Chem.Soc., 82, 5791 (1960).
22. P.Ballinger, F.A.Long, J.Am.Chem.Soc., 82, 795 (1960).
23. И.Л.Кнувянц, Б.Л.Дяткин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 923.
24. G.V.Barlin, D.D.Perrin, Quart. Rev., 20, 75 (1966).
25. И.В.Целинский, А.С.Космынина, В.Н.Дронов, И.Н.Шохор, Реакц. способн. орг. соед., 7, 50 (1970).
26. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967, стр. 109.
27. V.G.Pearson, R.L.Dillon, J.Am.Chem.Soc., 75, 2439(1953).
28. P.Bumpf, R.LaBiviere, C.r. Acad. Sci., 244, 902 (1957).
29. K.Bowden, Canad.J.Chem., 41, 2781 (1963).
30. H.G.Adolph, M.J.Kamlet, J.Am.Chem.Soc., 88, 4761 (1966).
31. J.Hine, L.G.Mahone, J.Am.Chem.Soc., 89, 5911 (1967).
32. J.Hine, P.D.Dalsin, J.Am.Chem.Soc., 94, 6998 (1972).
33. В.Н.Дронов, канд. дисс., Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1972.
34. М.Дъмар, Гиперконъюгация, "Мир", М., 1965.
35. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соед., 9, 1089, 1105 (1972).
36. J.I.Brauman, L.K.Blair, J.Am.Chem.Soc., 90, 6561 (1968).
37. H.Kollmar, H.O.Smith, Angew. Chem., Int.Ed.Engl., 9, 562 (1970).
38. H.C.Baird, Theor.Chim.Acta, 16, 239 (1970).
39. J.E.Huheey, J.Org.Chem., 36, 204 (1971).
40. S.F.Flizar, J.Am.Chem.Soc., 94, 7386 (1972).
41. H.M.Cardwell, J.Chem.Soc., 1951, 2442.
42. X.P.Тимотхеус, В.Г.Тимотхеус, Э.Х.Лоодмаа, Реакц. способн. орг. соед., 9, 1161 (1972).
43. А.Г.Базанов, М.В.Чистякова, М.Ф.Козлова, И.В.Целинский, Б.В.Гидаспов, Реакц. способн. орг. соед. 10, 807 (1973).

44. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967, стр. 95.
45. Z.Rappoport, Israel J.Chem., 8, 749 (1970).

On the Dependence of Nitroalkane Acidity  
on the Structure

I.V. Tselinsky, V.N. Dronov

Leningrad Lenseviet Institute of Technology, Leningrad

Received July 11, 1973

S u m m a r y

The literature data on the structure effects on the nitroalkane acidity have been reviewed. The diversity of correlation equations (Table 1 in the Russian text) is considered to be the consequence of the neglect of the physical nature of some effects operating in the dissociation equilibrium as well as a formal approach to acidity.

The main factors influencing CH-acidity are discussed. A series of primary nitroalkanes,  $RCH_2NO_2$ , is chosen (Table 2) to evaluate the polar effect on  $pK_a$  values. Among these, compounds Nos. 11-14 bear substituents which can destabilize the carbanion through the effect of a  $p-\pi$  electron repulsion (the  $\alpha$ -effect). A quantitative measure of this effect (the constants A, Table 3) is derived from the gem-dinitroalkane series where it can be separated from other structure effects. The nitroalkane  $pK_a$  values corrected for the  $\alpha$ -effect are plotted against  $\sigma$  values of the substituents R (See Fig.1). The dependence is curvilinear, having a slope of -2.1 on the side of electronegative R's and approaching zero on the opposite side.

A smaller value of the slope as compared to other classes of acids (ca. -3.1) and its tendency to decrease with the inductive effect of the substituent is attributed to the operation of the opposing effect of specific solvation which predominantly stabilizes nitrocarbanions with donor substituents.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  $\alpha$ -ГАЛОИДНИТРОАЛКАНОВ. Ш. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ КИСЛОТНОСТЬ  $\alpha$ -ГАЛОИДНИТРОЭТАНОВ.

А.Г.Базанов, М.В.Чистякова, М.Ф.Козлова, И.В.Целинский и  
Б.В.Гидаспов

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета,  
Ленинград, Л-13, Московский пр., 26.

Поступило 11 июля 1973 г.

Спектрофотометрическим методом измерены константы ионизации I-фтор-, I-бром- и I-иоднитроэтанов, а также скорости их протолитических реакций под действием ряда кислотно-основных буферных систем в водном растворе при 25°. С привлечением литературных данных определены вклады индукционного эффекта и эффекта р- $\pi$ -электронной дестабилизации ( $\alpha$ -эффекта) галогенов в значения  $pK_a$ . Показано, что скорости протолитических реакций хорошо коррелируются величинами  $pK_a$  катализаторов по уравнению Бренстеда. Обсуждается влияние галогенов на кинетическую кислотность  $\alpha$ -галогиднитроэтанов.

Продолжая начатое ранее [1] исследование протолитических реакций  $\alpha$ -галогиднитроалканов, мы измерили константы ионизации, а также скорости реакций диссоциации и рекомбинации I-фтор-, I-бром- и I-иоднитроэтанов под действием ряда кислотно-основных буферных систем в водном растворе. Измерения проводились спектрофотометрическим методом на длине волны максимума УФ-поглощения нитрокарбанионов (табл. I).

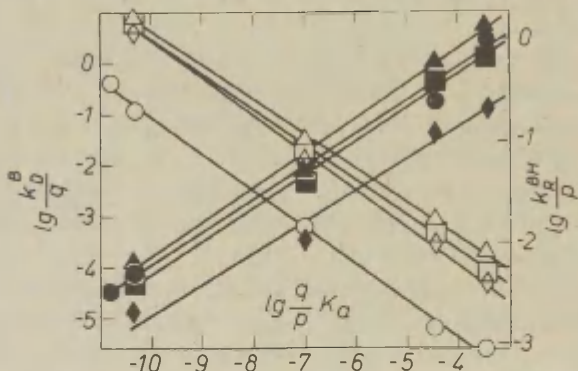
Константы ионизации  $\alpha$ -галогиднитроэтанов были вычислены из величин ионизационных отношений, определенных в водных буферных растворах с различными значениями pH в интервале  $pK_a \pm 0.7$  при 25°. Полученные результаты приведены в табл. I.

Кинетика протолитических реакций измерялась по скоростям накопления или расходования анионов галогиднитроэтанов в буферных растворах муравьиной, уксусной, фосфорной,  $\gamma$ -аминомасляной кислот и глицина. Константы скорости рассчитывались по

методу, описанному ранее [1]. Полученные значения частных констант скоростей диссоциации и рекомбинации (табл. 2) использовались для корреляции со значениями  $pK_a$  катализаторов по уравнению Бренстеда. Во всех случаях получены хорошие линейные зависимости, представленные графически на рис. 1. Обработка данных по методу наименьших квадратов привела к корреляционным уравнениям (коэффициенты корреляции выше 0.99), значения угловых коэффициентов ( $\alpha$  и  $\beta$ ) и начальных ординат ( $G_B$  и  $G_{BH}$ ) которых приведены в табл. 3 наряду с полученными ранее [1] данными для I-хлорнитроэтана.

**Таблица 1.** Термодинамические значения  $pK_a$   $\alpha$ -галогиднитроэтанов, УФ-спектры их анионов и константы  $\alpha$ -эффекта атомов галоида (A).

№№ ПП	$CH_3CHXNO_2$ , X =	$pK_a, 25^\circ$	$\lambda_{\text{макс.}}$ аниона, нм	$lg \epsilon$ аниона	$lg \epsilon$ CH-кис- лоты	A
1	F	$9.15 \pm 0.02$	222	3.96	2	12.7
2	Cl	$6.97 \pm 0.03$	234	4.00	2	7.9
3	Br	$7.49 \pm 0.03$	230	4.10	2.93	7.5
4	I	$7.40 \pm 0.02$	239	4.12	2.86	5.7



**Рис. 1.** Бренстедовские корреляции констант скорости диссоциации  $\alpha$ -галогиднитроэтанов (полые точки) и рекомбинации их анионов (сплошные точки) со значениями  $pK_a$  катализаторов. о - F,  $\diamond$  - Cl,  $\square$  - Br и  $\Delta$  - I.

Таблица 2. Частные константы скорости диссоциации  $\alpha$ -галогиднитроэтанов ( $k_B^D$ ) и рекомбинации их анионов ( $k_{BH}^R$ ) при 25° ж).

№ пп	Кислота, BH	$pK_a^{BH}$ [2]	p	q	$CH_3CHFNO_2$		$CH_3CHClNO_2$	
					$-\lg k_B^D$	$-\lg k_{BH}^R$	$-\lg k_B^D$	$-\lg k_{BH}^R$
1	HCOOH	3.75	1	2	5.27 <sub>1</sub>	0.02 <sub>1</sub>	3.99 <sub>1</sub>	0.67 <sub>1</sub>
2	CH <sub>3</sub> COOH	4.75	1	2	4.88 <sub>2</sub>	0.64 <sub>2</sub>	3.18 <sub>1</sub>	0.90 <sub>1</sub>
3	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7.20	2	3	2.68 <sub>1</sub>	0.89 <sub>1</sub>	1.33 <sub>1</sub>	1.65 <sub>1</sub>
4	<sup>+</sup> H <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	9.88	3	1	0.87 <sub>1</sub>	1.82 <sub>2</sub>	-0.75 <sub>1</sub>	2.20 <sub>1</sub>
					$CH_3CHBrNO_2$		$CH_3CHINO_2$	
1	HCOOH				3.76 <sub>1</sub>	0.18 <sub>1</sub>	3.35 <sub>2</sub>	-0.15 <sub>2</sub>
2	CH <sub>3</sub> COOH				2.98 <sub>1</sub>	0.40 <sub>1</sub>	2.71 <sub>1</sub>	0.21 <sub>2</sub>
3	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>				1.23 <sub>1</sub>	1.10 <sub>1</sub>	0.97 <sub>1</sub>	0.94 <sub>1</sub>
4	<sup>+</sup> H <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>				-0.85 <sub>1</sub>	1.89 <sub>2</sub>	-0.95 <sub>3</sub>	1.70 <sub>2</sub>

ж) Константы в л·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>; опущенные на полинтервала цифры представляют собой среднеквадратичные погрешности в сотых долях лог.ед. Для 1-фторнитроэтана значения  $\lg k_B^D$  и  $\lg k_{BH}^R$  под действием <sup>+</sup>H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> ( $pK_a$  10.36, p = 3, q = 1) составляют соответственно  $-0.33 \pm 0.01$  и  $-2.01 \pm 0.01$ .

Таблица 3. Параметры бренстедовских уравнений для скоростей протолитических реакций  $\alpha$ -галогиднитроэтанов.

X	$\beta$	$\alpha$	$\lg G_B$	$\lg G_{BH}$
F	0.70 $\pm$ 0.02	0.31 $\pm$ 0.02	-8.13 $\pm$ 0.07	0.91 $\pm$ 0.04
Cl	0.72 $\pm$ 0.02	0.30 $\pm$ 0.03	-6.72 $\pm$ 0.09	0.42 $\pm$ 0.03
Br	0.70 $\pm$ 0.02	0.32 $\pm$ 0.02	-6.49 $\pm$ 0.05	0.96 $\pm$ 0.03
I	0.66 $\pm$ 0.02	0.34 $\pm$ 0.02	-5.98 $\pm$ 0.05	1.27 $\pm$ 0.02

При анализе величин  $pK_a$  галогиднитроэтанов следует учитывать два противоположно действующих эффекта атомов галоида - индукционный, увеличивающий кислотность, и эффект р-л-электронного

отталкивания (термодинамический  $\alpha$ -эффект) [2,3,4,5], дестабилизирующий карбанионы и тем самым ослабляющий кислотность. Количественная мера последнего ( $\Delta$ -константы) была выведена [5] на основании данных по кислотности серии гем-динитросоединений; соответствующие значения приведены в табл. I. Чувствительность данной серии к влиянию  $\alpha$ -эффекта можно оценить из разницы  $pK_a$  фтор- и хлорпроизводных, имеющих близкие значения индукционных констант заместителей и в то же время наиболее сильно различающихся по  $\alpha$ -эффекту. Она составляет 0.52 [5]. Используя эти данные, нетрудно определить вклад индукционного эффекта в значения  $pK_a$   $\alpha$ -галоиднитроэтанов. При этом для большей точности целесообразно привлечь литературные данные по кислотности других  $\alpha$ -замещенных нитроэтанов, в частности, I-арил-I-нитроэтанов и I-арил-2-нитропропанов. Значения  $pK_a$  этих соединений были измерены в среде 50%-ного водного метанола [6]. Учитывая, что изменение  $pK_a$  кислот при переходе от воды к водно-органическим смесям определяется главным образом изменением вырожденного коэффициента активности водородного иона [7,8], можно оценить, что кислотность этих соединений в воде будет на  $0.5 \pm 0.2$  лог.ед. выше. Примерно такие же различия в значениях  $pK_a$  наблюдались при переходе от воды к 50%-ному этанолу для гем-динитросоединений [9] и эфиров  $\alpha$ -нитрокарбонных кислот [10]. Полученные таким образом значения  $pK_a$ , а также исправленные на вклад  $\alpha$ -эффекта показатели кислотности  $\alpha$ -галоиднитроэтанов ( $pK_a^{испр.}$ ) приведены в табл. 4 наряду со значениями  $\sigma^{\ddagger}$  заместителей (для определения полярных констант замещенных фенильных групп использовалось соотношение:  $\sigma_{XC_6H_4}^{\ddagger} = 0.72 \sigma_X^{\ddagger} + 0.575$  [12]). Графически зависимость  $pK_a$  от величины  $\sigma^{\ddagger}$  представлена на рис. 2. Как видно, для электроотрицательных заместителей наблюдается хорошая линейная корреляция. Соответствующее уравнение имеет вид:  $pK_a = 9.4 - 2.2 \sigma^{\ddagger}$ , при этом величина  $\rho^{\ddagger}$  практически совпадает с таковой для серии замещенных нитрометанов  $RCN_2NO_2$  ( $-2.1$  [6]). Для обеих серий характерно также падение  $\rho^{\ddagger}$  вплоть до нуля в области алкильных заместителей, что связано, скорее всего [5], с усилением специфической сольватации нитрокарбанионов.

Рассмотрим теперь значения параметров брэнстедовских урав-

Таблица 4. Значения  $pK_a$  (для соединений № 9-12 -  $pK_a^{испр.}$ )  $\alpha$ -замещенных нитроэтанов в воде при 25° и величины полярных констант заместителей [6,10].

№ пп	XCH(CH <sub>3</sub> )NO <sub>2</sub> , X =	$pK_a$	$\sigma^*$	№ пп	XCH(CH <sub>3</sub> )NO <sub>2</sub> , X =	$pK_a$	$\sigma^*$
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8.4	-0.10	7	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.2	1.08
2	CH <sub>3</sub>	7.7	0	8	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.0	1.13
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	8.6	0.22	9	I	4.4	2.36
4	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	8.3	0.45	10	Br	3.6	2.78
5	H	8.5	0.49	11	Cl	2.9	2.92
6	3-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.6	0.88	12	F	2.5	3.06

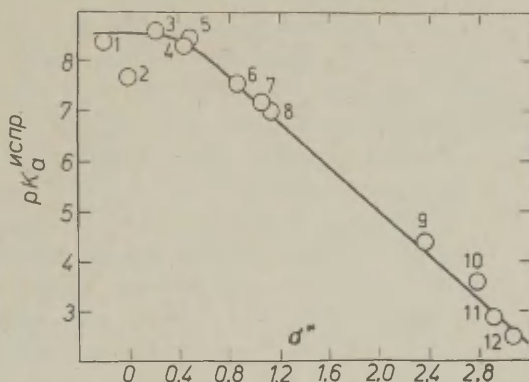


Рис. 2. Зависимость величин  $pK_a$   $\alpha$ -замещенных нитроэтанов от полярных констант заместителей. Нумерация соответствует табл. 4.

нений для  $\alpha$ -галогиднитроэтанов (табл. 3). Если считать, что свободная энергия активации или реакции является линейной функцией вкладов различных структурных эффектов и эффектов среды (индукционный, мезомерный, пространственный, сольватационный), то величина  $\beta$  представляет собой относительный вклад этих эффектов в стабилизацию переходного состояния ионизации ( $A \cdots N \cdots B$ )<sup>-</sup> по сравнению с конечным ( $A^- + BH$ ). Для того, чтобы величина  $\beta$  могла служить мерой координаты переход-

ного состояния (или степени разрыва С-Н связи), необходимо, чтобы различные энергетические вклады по мере движения по координате реакции оставались пропорциональными друг другу. Само собой разумеется, что ввиду различной природы этих эффектов указанное условие соблюдается лишь в весьма ограниченном числе случаев, а именно, когда вследствие преобладающего влияния вклада одного эффекта влиянием всех других можно пренебречь. Когда в качестве переменных ВН рассматриваются ОН- и NH-кислоты (с некоторыми структурными ограничениями), определяющим является вклад индукционного эффекта. Действительно, именно равновесие ионизации карбоновых кислот послужило основой для вывода полярных констант заместителей  $\sigma$  [13] и  $\sigma_{\pm}$  [14]. В таких сериях  $\rho$  изменяется в пределах от 0 до 1 и может служить мерой (правда, довольно грубой [15]) степени переноса заряда в переходном состоянии или пропорциональной ей степени разрыва С-Н связи. Положение осложняется в случае серий с переменными СН-кислотами, например нитроалканами, где значительное влияние на стабилизацию как переходного состояния, так и карбаниона оказывают другие эффекты помимо индукционного [5, 16, 17]. Например, в сериях I-арил-I-нитроэтанов [6, 18] и I-арил-2-нитропропанов [6] с переменным заместителем в бензольном кольце индукционному эффекту противодействует эффект специфической сольватации кислородных атомов нитрогруппы, проявляющийся главным образом в нитрокарбанионе и в гораздо меньшей степени - в переходном состоянии. Ввиду значительного по величине вклада специфической сольватации полярный эффект заместителя сильнее стабилизирует переходное состояние, чем нитрокарбанион, и величина  $\rho$  превышает единицу, причем тем больше, чем меньше суммарный электроноакцепторный эффект заместителя у нитрометильной группы. Так, в указанных выше сериях [6] при удалении арильного заместителя на одну метиленовую группу значение  $\rho$  увеличивается от 1.37 до 1.61. Таким образом, степень "аномальности" величины  $\rho$  может служить мерой относительного вклада эффектов, отличных от индукционного, в стабилизацию переходного и конечного состояния ионизации СН-кислот. Аналогичные выводы следуют из теоретических представлений о процессах переноса протона, развитых Маркусом [19].

Возвращаясь к  $\alpha$ -галоиднитроэтанам, можно отметить, что в сериях с переменным катализатором (ОН- и NH-кислоты) значения  $\beta$  лежат в интервале между моно- (0.5–0.6 [15]) и гем-динитроалканами (0.76 [17]), что можно ожидать на основе индукционного эффекта атомов галоида. Перемена галоида почти не сказывается на величине  $\beta$ , хотя возможно, что для иода она несколько ниже, чем для других галогенов, вследствие его меньшей электроотрицательности.

Если же отложить на графике значения  $\lg k_{\text{В}}^{\text{D}}$  (например, для  $\text{В} = \text{AsO}^-$ ) относительно величин  $\text{pK}_{\text{a}}$  галоиднитроэтанов (т.е. построить брэнстедовскую зависимость для серии с переменным субстратом), картина изменяется. Точка для соединения № 1 ( $\text{X} = \text{F}$ ) удалена от трех других близко расположенных точек (соединения №№ 2–4). Прямая, соединяющая точки № 1 и № 2 ( $\text{X} = \text{F}$  и  $\text{Cl}$ ), имеет угловой коэффициент  $\beta = 0.8$ , а для проведенной между точками № 1, 3 и 4 ( $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Br}$  и  $\text{I}$ )  $\beta = 1.2$ . Оба эти значения превышают "нормальную" величину  $\beta = 0.7$  (табл. 3) и тем более, чем больше разница энергий  $\text{p}-\pi$ -электронного отталкивания, характеризуемого константой  $\Lambda$  (табл. 1). Отсюда можно сделать вывод, что эффект  $\text{p}-\pi$  электронной дестабилизации при движении по координате реакции от СН-кислоты к нитрокарбаниону нарастает быстрее, чем эффект индукционной стабилизации, что приводит к кажущемуся сдвигу координаты переходного состояния в сторону конечного. Таким образом, в переходном состоянии фрагмент С–N в значительной мере двоексвязан, т.е. гибридизация центрального атома углерода приближается к таковой в анионе, т.е. к типу  $\text{sp}^2$ .

#### Экспериментальная часть

I-Фтор-I-нитроэтан получен по методу [20]. Использована средняя фракция продукта, кипящая при  $54\text{--}55^\circ$  (IIO мм);  $n_{\text{D}}^{18} = 1.3748$  (лит. т.кип.  $51\text{--}53^\circ$  (III мм),  $n_{\text{D}}^{18} = 1.3738$  [20]). I-Бром-I-нитроэтан синтезирован добавлением водного раствора натриевой соли нитроэтана к расчетному количеству брома в водной среде при охлаждении до  $0\text{--}5^\circ$ . Продукт перегоняли при  $147\text{--}148^\circ$  (760 мм);  $n_{\text{D}}^{21.5} = 1.4661$  (лит. т.кип.  $146\text{--}147^\circ$  [21]). I-Иод-I-нитроэтан получали добавлением водного раствора натриевой

соли нитроэтана к раствору бромистого иода в спирте при охлаждении до 0–5°. Маслянистый осадок после промывки водой и сушки перегнали, получив слегка окрашенный продукт, кипящий при 69–69.5° (15 мм);  $n_D^{18.5} = 1.5420$ .

Все продукты имели чистоту свыше 95% по данным ГЖХ. Данные элементарного анализа хорошо соответствовали расчетным.

Для приготовления буферных растворов использовалась дважды дистиллированная вода и реактивы марки "х.ч." и "ч.д.а.". Значения pH растворов измерялись с точностью до 0.01 лог.ед. при помощи pH-метра ЛПМ-60 м.

Измерения констант скоростей и равновесий проводились на спектрофотометре СФ-4А в термостатированных с точностью до 0.1° I–см кварцевых кюветках. В использованном диапазоне концентраций было показано соблюдение закона Бутера–Ламберта–Бера для всех исследованных соединений. Величины  $pK_a$  были определены в буферных растворах с ионной силой 0.10. Термодинамические значения  $pK_a$  вычисляли экстраполяцией по закону Дебая–Хьюккеля (поправка + 0.16 лог.ед.). При измерении скоростей протолитических реакций спиртовые растворы галоиднитросоединений вводились в реакционный буферный раствор с помощью калиброванного микрошприца. Равновесная оптическая плотность измерялась через 10–12 полупериодов реакции. Специальными опытами была показана стабильность растворов галоиднитроэтанов в течение этого времени.

#### Литература

1. А.Г.Базанов, С.В.Алексеева, И.В.Целинский, Б.В.Гидаспов, Реакц. способн. орг. соед., 9, 367 (1972).
2. H.G.Adolph, M.J.Kamlet, J.Am.Chem.Soc., 88, 4761 (1966).
3. J.Hine, L.G.Mahone, J.Am.Chem.Soc., 89, 5911 (1967).
4. J.Hine, P.D.Dalsin, J.Am.Chem.Soc., 94, 6998 (1972).
5. И.В.Целинский, В.Н.Дронов, Реакц. способн. орг. соед. 10, 797 (1973).
6. F.G.Bordwell, W.J.Boyle, Jr., K.C.Yee, J.Am.Chem.Soc., 92, 5926 (1970).
7. M.Alfenaar, C.L.DeLigny, Rec. trav. chim., 86, 929, 952 (1967).

8. И.Д.Табатура, *ЖФХ*, 37, 1545 (1963).
9. С.С.Новиков, В.М.Беликов, А.А.Файнзильберг, Л.В.Ершова, В.И.Словецкий, С.А.Шевелев, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1959, 1855; А.И.Иванов, В.И.Словецкий, С.А.Шевелев, А.А.Файнзильберг, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1967, 71.
10. А.И.Тальвик, *Реакц. способн. орг. соед.*, 9, 233 (1972).
11. N.Kornblum, R.K.Blackwood, J.Powers, *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 2507 (1957).
12. Y.Nagai, H.Matsumoto, T.Nakano, H.Watanabe, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 45, 2560 (1972).
13. L.P.Hammett, *J.Am.Chem.Soc.*, 59, 96 (1937).
14. M.Charton, *J.Org.Chem.*, 29, 1222 (1964).
15. F.G.Bordwell, W.J.Boyle, Jr., *J.Am.Chem.Soc.*, 93, 511 (1971).
16. И.В.Целинский, А.С.Космынина, В.Н.Дронов, И.Н.Шохор, *Реакц. способн. орг. соед.*, 7, 50 (1970).
17. В.Н.Дронов, И.В.Целинский, *Реакц. способн. орг. соед.*, 7, 263 (1970); В.Н.Дронов, канд. дисс., Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1972.
18. M.Fukuyama, P.W.K.Flanagan, F.T.Williams, Jr., I.Frainier, S.A.Miller, H.Shechter, *J.Am.Chem.Soc.*, 92, 4689 (1970).
19. R.A.Marcus, *J.Am.Chem.Soc.*, 91, 7224 (1969).
20. Ф.Я.Нацибуллин, Г.В.Орешко, Л.Т.Еременко, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1971, 2344.
21. A.Tschernjack, *Ann.*, 180, 126 (1876).

$\alpha$ -Halonitroalkane Reactivity. III. Thermodynamic and Kinetic Acidity of  $\alpha$ -Halonitroethanes

A.G. Bazanov, M.V. Chistyakova, M.F. Kozlova,  
I.V. Tselinsky and B.V. Ghidaspo

Leningrad Lensoviet Institute of Technology,  
Leningrad

Received July 11, 1973

S u m m a r y

Ionization constants and rates of protolytic reactions of 1-fluoro-, 1-chloro-, 1-bromo-, and 1-iodonitroethane have been measured spectrophotometrically in aqueous buffer solutions at 25°C. (See Tables 1 and 2 in the Russian text). The halogen effects on  $pK_a$  values are interpreted on the basis of inductive and a  $p-F$  electron repulsion (the  $\alpha$ -effect) terms. A quantitative measure of the latter (the constants A, see Table 1) is derived from the gem-dinitroalkane series. The  $pK_a$  values of  $\alpha$ -halonitroethanes alongside with the literature data for  $\alpha$ -substituted nitroethanes (Table 4) were correlated with the equation  $pK_a = 9.4 - 2.2\sigma^+ + 0.52A$  (See Fig. 2). The deviations of  $pK_a$ 's for alkyl substituted nitroethanes from the regression line are attributed to the strengthening of specific solvation of the carbanions.

The rates of protolytic reactions of  $\alpha$ -halonitroethanes are well correlated with  $pK_a$  values of the catalysts by the Brönsted equation (Table 3 and Fig. 1). The implication of Brönsted  $\beta$  values in the series with variable catalysts and substrates is discussed. It is argued that  $\beta$  values resulting from the variation of a catalyst can be regarded as an approximate measure of the degree of bond rupture in the transition state whereas in the series with variable substrates the interpretation of  $\beta$  is complicated by the interference of a  $p-F$ -electron repulsion and solvation effects.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  $\alpha$ -ГАЛОИДНИТРОАЛКАНОВ. IV. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ КИСЛОТНОСТЬ I-ХЛОРИД-НИТРОАЛКАНОВ.

А.Г.Базанов, И.В.Целинский, Н.Б.Никольская, М.Ф.Козлова и  
Б.В.Гидаспов

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета,  
Ленинград, Л-13, Московский пр., 26.

Поступило 11 июля 1973 г.

Спектрофотометрическим методом измерены константы ионизации ряда I-хлор-I-нитроалканов  $R-CH(Cl)NO_2$ , а также скорости их протолитических реакций в ацетатных буферных растворах при 25°. Значения  $pK_a$  этих соединений удовлетворительно коррелируются полярными константами заместителей R; величина  $\rho^\ddagger$  составляет  $-1.68 \pm 0.12$ . Бренстедовские корреляции констант скоростей диссоциации и рекомбинации со значениями  $pK_a$  хлорнитроалканов дают аномальные величины угловых коэффициентов:  $\alpha = -0.20$ ,  $\beta = 1.23$ , подобно тому, как это наблюдалось в сериях жирноароматических мононитросоединений. Обсуждается связь значений  $\rho^\ddagger$  и бренстедовских коэффициентов со структурными и сольватационными эффектами в карбанионах.

Ранее [1] было показано, что сравнительно слабая чувствительность констант ионизации мононитроалканов к полярному эффекту заместителей обусловлена эффектом специфической сольватации нитрокарбанионов. С этим же связаны аномальные значения бренстедовских коэффициентов в сериях с переменным субстратом [2]. Представляло интерес выяснить влияние полярного и сольватационного эффектов на термодинамическую и кинетическую кислотность I-хлор-I-нитроалканов, реакционный центр которых - нитрометильная группа - подвержен в анионах влиянию двух сильных и противоположно действующих эффектов атома хлора - индукционного и эффекта  $p-L$ -электронного отталкивания ( $\alpha$ -эффект).

С этой целью была исследована серия I-хлор-I-нитроалканов, содержащих как алкильные, так и электроноакцепторные замести-

тели, а также два арилхлорнитрометана. Измерения проводились спектрофотометрическим методом на длине волны максимума поглощения нитрокарбанионов (табл. I). Константы ионизации были вычислены из величин ионизационных отношений, определенных в водных буферных растворах с различными значениями pH в интервале  $pK_a \pm 0.7$ . Скорости диссоциации хлорнитроалканов под действием ацетат-иона и рекомбинации их анионов под действием уксусной кислоты измерялись как описано ранее [3]. Полученные результаты для 25° приведены в табл. I и 2.

Таблица I. Термодинамические значения  $pK_a$  I-хлор-I-нитроалканов, полярные константы заместителей и УФ-спектры анионов.

№ п/п	$RCH(Cl)NO_2$ , R =	$pK_a$	$\sigma^{\text{ж}}$	$\lambda_{\text{макс.}}$ нм	$\lg \epsilon$
1	$C(CH_3)_3$	$10.26 \pm 0.03$	-0.30	242	3.65
2	$CH_2CH_3$	$7.48 \pm 0.02$	-0.10	236	3.98
3	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	$7.15 \pm 0.02$	-0.13	237	4.05
4	$CH_3^a$	$6.97 \pm 0.02$	0	241	4.00
5	$CH_2CH(CH_3)_2$	$6.81 \pm 0.04$	-0.12	238	4.07
6	$C_6H_5$	$6.17 \pm 0.04$	0.60	294	4.08
7	$CH_2C(CH_3)_2NO_2$	$5.64 \pm 0.06$	$0.60^b$	242	4.04
8	$CH_2C(NO_2)(Cl)CH_3$	$5.32 \pm 0.03$	$0.96^b$	245	3.99
9	$CH_2C(NO_2)_2CH_3$	$5.01 \pm 0.05$	$1.16^b$	245	4.00
10	$p-NO_2C_6H_4$	$5.00 \pm 0.04$	$1.17^b$	380	3.80

a) По данным [3]. б) По данным [4]. в) По данным [5].

Для оценки влияния индукционного эффекта на кислотность I-хлор-I-нитроалканов значения  $pK_a$  коррелировались с полярными константами  $\sigma^{\text{ж}}$  заместителей R. Графически эта зависимость представлена на рис. I. При статистической обработке данных была исключена точка для хлорнитронеопентана (№ I), кислотность которого, как и аналогичного соединения в серии гем-динитроалканов [6], резко понижена (почти на 3 лог.ед. по сравнению с расчетной) под влиянием пространственного

Таблица 2. Значения  $pK_a$ , констант скоростей диссоциации I-хлор-I-нитроалканов под действием ацетат-иона ( $k_D^{AcO^-}$ ) и рекомбинации анионов под действием уксусной кислоты ( $k_R^{AcOH}$ ) при  $25^\circ$  и ионной силе  $0.10$  а).

№ пп	$RCH(Cl)NO_2$ , R =	$pK_a$	$lg k_D^{AcO^-}$	$lg k_R^{AcOH}$
1	$C(CH_3)_3$	10.10	$-5.07 \pm 0.02$	$0.29 \pm 0.01$
2	$CH_2CH_3$	7.32	$-3.25 \pm 0.02$	$-0.69 \pm 0.01$
3	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	6.99	$-3.13 \pm 0.03$	$-0.89 \pm 0.02$
4	$CH_3^\sigma$	6.81	$-3.18 \pm 0.01$	$-0.90 \pm 0.01$
5	$CH_2CH(CH_3)_2$	6.65	$-3.45 \pm 0.02$	$-1.55 \pm 0.01$
6	$C_6H_5$	6.01	$-1.84 \pm 0.01$	$-0.59 \pm 0.02$
7	$CH_2C(CH_3)_2NO_2$	5.48	$-1.60 \pm 0.01$	$-0.89 \pm 0.02$
8	$CH_2C(NO_2)(Cl)CH_3$	5.16	$-1.00 \pm 0.01$	$-0.60 \pm 0.02$
9	$CH_2C(NO_2)_2CH_3$	4.85	$-0.48 \pm 0.02$	$-0.38 \pm 0.03$
10	$p-NO_2C_6H_4$	4.84	$-0.56 \pm 0.02$	$-0.47 \pm 0.02$

а) Константы скорости в л.моль<sup>-1</sup>.сек<sup>-1</sup>. б) По данным [3].

эффекта трет-бутильной группы. Полученное корреляционное уравнение (№ 1) приведено в табл. 3.

Таблица 3.

№ пп	Корреляционное уравнение	r	s	n
1	$pK_a = (-1.68 \pm 0.12)\sigma^\ddagger + (6.95 \pm 0.08)$	0.975	0.23	9
2	$lg k_D^{AcO^-} = (-1.23 \pm 0.11)pK_a + (5.32 \pm 0.28)$	0.971	0.31	9
3	$lg k_R^{AcOH} = (-0.20 \pm 0.11)pK_a + (0.44 \pm 0.28)$	0.670 <sup>a</sup>	0.23	9

а) Низкое значение коэффициента корреляции обусловлено малой величиной углового коэффициента, хотя стандартные отклонения не превышают таковые в предыдущем уравнении.

Как видно, наблюдается удовлетворительная корреляция между

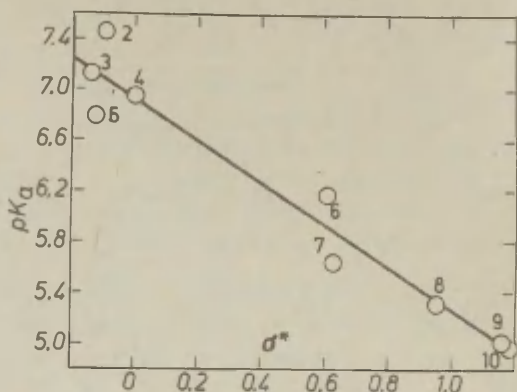


Рис. 1. Зависимость значений  $pK_a$  I-хлор-I-нитроалканов от полярного эффекта заместителей. Нумерация соответствует табл. 1.

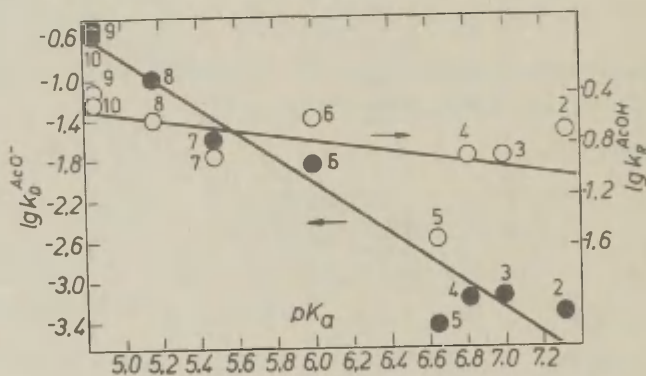


Рис. 2. Зависимость между логарифмами констант скоростей диссоциации I-хлор-I-нитроалканов (сплошные точки), рекомбинации их анионов (полые точки) и значениями  $pK_a$  субстратов. Нумерация соответствует табл. 2.

значениями  $pK_a$  и  $\sigma^{\ddagger}$ , причем величина углового коэффициента приближается к найденной в сериях моонитроалканов ( $-2.1 + -2.2$  [1,2]). Таким образом, по характеру сольватации нитро- и хлорнитрокарбанионы близки и значительно отличаются от гемдинитрокарбанионов [4]. По-видимому, это обусловлено тем, что несмотря на сильно электроноакцепторный характер атома хлора, эффект  $p$ - $\pi$ -электронного отталкивания благоприятствует смещению заряда аниона на кислородные атомы нитрогруппы, способствуя их специфической сольватации.

Некоторый разброс точек в области алкильных групп R связан, скорее всего, с пространственным эффектом заместителя и его влиянием на сольватацию реакционного центра. Так, усиливающий кислотность эффект  $\beta$ -разветвления (соединения № 5 и 7) проявляется, как и в серии гемдинитроалканов [4], при наличии гидрофобных метильных групп, тогда как гидрофильные нитрогруппа и атом хлора (соединения № 8 и 9) не вызывают аналогичных отклонений в кислотности.

Удовлетворительное подчинение точек для арилхлорнитрометанов (соединения № 6 и 10) общей корреляционной зависимости может быть до некоторой степени случайным, поскольку bathochромный сдвиг  $\lambda_{\max}$  соответствующих анионов по сравнению с хлорнитроалканами свидетельствует о том, что бензольное ядро по крайней мере частично вовлечено в общую сопряженную систему.

Бренстедовские корреляции констант скоростей диссоциации хлорнитроалканов и рекомбинации их анионов со значениями  $pK_a$  субстратов графически изображены на рис. 2; соответствующие уравнения (№ 2 и 3) приведены в табл. 3.

Хотя эти корреляции можно рассматривать только как приближительные ввиду отсутствия строгого постоянства реакционного центра, тем не менее величина  $\beta$  с достаточной достоверностью превышает единицу (и, соответственно,  $\alpha$  меньше нуля) и уж во всяком случае соответствующее значение в сериях с переменным катализатором ( $0.70$  [2,3]). Аналогичная аномалия бренстедовских коэффициентов наблюдалась ранее в сериях I-арил-I-нитроэтанов и I-арил-2-нитропропанов, где величины  $\beta$  составляют соответственно  $1.37$  и  $1.61$  [7]. Как было показано [2,8], "степень аномальности" величины  $\beta$  (т.е. превышение его в се-

риях с переменным субстратом по сравнению со значением для серий с переменным катализатором) может служить мерой относительного вклада эффектов, отличных от индукционного, в стабилизацию переходного и конечного состояния ионизации СН-кислот. В данном случае таким дополнительным эффектом является специфическая сольватация атомов кислорода нитрокарбанионов, усиливающаяся по мере ослабления индукционного эффекта заместителя. Таким образом, как значение  $\rho^{\ddagger}$ , так и  $\beta$  согласованно свидетельствуют в пользу значительной специфической сольватации хлорнитрокарбанионов в водном растворе, хотя, возможно, и несколько меньшей, чем в упомянутых выше жирноароматических мононитросоединениях. В переходном состоянии ионизации, промежуточном по характеру гибридизации углерода между  $sp^2$  и  $sp^3$ , отрицательный заряд ещё в значительной мере локализован на углеродном центре и кислородные атомы нитрогруппы сольватированы существенно слабее.

Некоторые выводы о пространственной конфигурации переходного состояния можно сделать и на основании отклонений в скоростях протолитических реакций для пространственно затрудненных нитросоединений. Так, скорость диссоциации хлорнитронеопентана (№ I) замедлена по сравнению с другими алканами примерно на 1.9 лог.ед., а скорость рекомбинации повышена на 1 лог.ед. Таким образом, пространственный эффект трет-бутильной группы, препятствующий увеличению углов связей кислотного атома углерода при изменении его гибридизации от  $sp^3$  до  $sp^2$  в процессе ионизации, сильнее сказывается на скорости диссоциации, что свидетельствует (как и величина брэнстедовского коэффициента  $\beta = 0.70$  в серии с переменным катализатором [2]) о большей близости переходного состояния к строению карбаниона, чем СН-кислоты. Аналогичный вывод следует из анализа влияния  $\alpha$ -эффекта атомов галоида на скорости протолитических реакций  $\alpha$ -галоиднитроэтанов [2].

#### Экспериментальная часть

I-Хлор-I-нитроалканы были получены хлорированием натриевых солей соответствующих нитросоединений в водном растворе в условиях постоянного избытка хлора, при 5-10°. После удаления

избыточного хлора продукты экстрагировали эфиром, экстракты сушили сульфатом магния, эфир испаряли и остатки перегоняли под вакуумом или кристаллизовали из подходящих растворителей. Свойства продуктов приведены в табл. 4. Данные элементарного анализа всех соединений хорошо соответствовали расчетным.

Таблица 4. Свойства I-хлор-I-нитроалканов.

Соединение	т. кип, °С/мм	$n_D^{20}$
Хлорнитропропан	24-27/1	1.4300
Хлорнитропентан	59/8	1.4480
Хлорнитроизопентан	31-32/0.2	1.4360
Хлорнитронеопентан	т. пл. 46-48°	
Фенилхлорнитрометан	72/1	1.5415
p-Нитрофенилхлорнитрометан	т. пл. 72-74°	

I-Хлор-I,3,3-тринитробутан, I,3-дихлор-I,3-динитробутан и I-хлор-I,3-динитро-3-метилбутан были любезно предоставлены нам М.Д. Болдыревым.

Для приготовления буферных растворов использовались дважды дистиллированная вода и реактивы марки "х.ч.". Константы ионизации определяли в буферных растворах на основе муравьиной, уксусной, малоновой, фосфорной и борной кислот; ионная сила 0.10 поддерживалась с помощью хлористого калия. В остальном методы эксперимента аналогичны описанным ранее [2,3].

#### Литература

1. И.В.Целинский, В.Н.Дронов, Реакц. способн. орг. соед., 10, 797 (1973).
2. А.Г.Базанов, М.В.Чистякова, М.Ф.Козлова, И.В.Целинский, Б.В.Гидаспов, Реакц. способн. орг. соед., 10, 807 (1973).
3. А.Г.Базанов, С.В.Алексеева, И.В.Целинский, Б.В.Гидаспов, Реакц. способн. орг. соед., 9, 367 (1972).
4. И.В.Целинский, А.С.Космынина, В.Н.Дронов и И.Н.Шохор, Реакц. способн. орг. соед., 7, 50 (1970).
5. Y. Nagai, H. Matsumoto, T. Nakano, H. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2560 (1972).

6. В.К.Крылов, И.В.Целинский, ЖурХ, 8, 233 (1972).
7. F.G.Bordwell, W.J.Boyle, Jr., K.C.Yee, J.Am.Chem.Soc., 92, 5926 (1970).
8. В.Н.Дронов, канд. дисс., Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1972.

$\alpha$ -Halonitroalkane Reactivity. IV. Thermodynamic and Kinetic Acidity of 1-Chloro-1-nitroalkanes

A.G. Bazanov, I.V. Tselinsky, N.B. Nikol'skaya, M.F. Kozlova and B.V. Ghidasov

Leningrad Lenseviet Institute of Technology, Leningrad

Received July 11, 1973

S u m m a r y

Ionization constants and rates of protolytic reactions catalysed by acetic acid and its anion have been measured spectrophotometrically for a series of 1-chloro-1-nitroalkanes in aqueous solution at 25°C (see Tables 1 and 2 in the Russian text). The  $pK_a$  values were correlated with Taft's polar constants of the substituent R (Fig.1 and Eqn.No 1 in Table 3). The  $\rho^*$  value obtained is close to that for mononitroalkanes (-2.1 $\frac{1}{2}$ -2.2) and substantially smaller than in the series of gemdinitroalkanes (-3.3). This is attributed to specific solvation of oxygen atoms of the nitro- and chloro-nitrocarbanions which tends to strengthen as the inductive effect of the substituent decreases, thus making the  $\rho^*$  value smaller as compared to weakly solvated dinitrocarbanions.

A reduced acidity of chloronitroneopentane (compound No 1 in Tables 1 and 2) appears to be due to steric strain in the carbanion caused by a bulky tert-butyl group.

The Brönsted correlations between the rates of protolytic reactions and  $pK_a$  values of the substrates give a negative  $\alpha$  value and  $\beta$  exceeding unity (Eqns. Nos. 2 and 3 in Table 3 and Fig.2). This is also a sequence of specific solvation effect which engeres in the carbanions but is still negligible in the transition state. It causes the inductive effect to stabilize the transition state better than the carbanion resulting in a  $\beta$  value greater than one.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
С  $\alpha$ -ХИМОТРИПСИНОМ, VIII. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ  
РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ФОСФОРИЛОВАНИЯ  
АКТИВНОГО ЦЕНТРА ТИОФОСФАТАМИ С РАЗЛИЧНОЙ  
ДЛИНОЙ АЛКОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

Р.А.Хербст<sup>+</sup>, А.А.Абдувахобов, А.А.Аавиксаар<sup>+</sup>)

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Ташкентский государственный университет,  
химический факультет, г.Ташкент, Узбекская ССР

Поступило 17 августа 1973

Исследовалось влияние *n*-бутанола, ацетонитрила и диоксана на скорость фосфорилирования  $\alpha$ -химотрипсина под действием фосфорорганических соединений  $(\text{H}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5$ , где *n* от 1 до 8. Температура 25,0°C, 0,04 М Na-веронал-HCl буфер, pH = 7,60. Концентрации органических растворителей: *n*-бутанол - 2,3 об.%, ацетонитрил - 10,0 об.%, диоксан - 3,7 об.%.  

$$(\text{H}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5$$

Обнаружено промотирующее действие *n*-бутанола, ацетонитрила, диоксана и индола на реакцию фосфорилирования активного центра химотрипсина соединениями с *n* = 1 и 2. Обсуждается вопрос о пространственной разделенности гидрофобной щели и каталитического участка на активной поверхности фермента.

Из литературных данных<sup>1-4</sup> вытекает, что влияние апротонных органических растворителей на величину кажущейся

<sup>+</sup> Настоящее место работы: сектор биохимии Института кибернетики АН ЭССР, г. Таллин.

константы диссоциации фермент-субстратного комплекса в реакциях химотрипсина (ХТ) включает конкурентное ингибирование молекулами растворителя и "неспецифический" эффект, характер которого в настоящее время не ясен<sup>5</sup>.

Как нами показано в предыдущем сообщении<sup>5</sup>, интенсивность неспецифического влияния растворителя в случае фосфорорганических тиоэфиров в качестве квазисубстратов зависит от длины нормального алкоксильного радикала в их фосфорилирующей части. Из этого следует, что неспецифический эффект, так или иначе, скрывает в себе влияние апротонных растворителей на взаимодействие радикала квазисубстрата с гидрофобной щелью в  $\rho_2$ -области активного центра ХТ.

Так как гидрофобная щель, по разным данным<sup>6-9</sup>, локализован на некотором расстоянии от каталитически активных групп, можно думать, что в случае субстратов и квазисубстратов с достаточно коротким гидрофобным радикалом в ацилирующей части, последняя, при правильной ориентации реакционного центра реагента в отношении гидроксильной группы Ser-195, не может взаимодействовать с гидрофобным участком в  $\rho_2$ -области активной поверхности фермента.

При систематическом уменьшении длины радикала в серии субстратов это должно отражаться во влиянии растворителя на биомолекулярную константу скорости ацилирования фермента. Таким образом, влияние апротонных растворителей может быть использовано в определении минимальных размеров ацилирующей части реагента, при которых имеет место взаимодействие с гидрофобной щелью. В случае фосфорорганических квазисубстратов в эту группу растворителей могут быть включены и спирты, так как скорость дефосфорилирования фермента алкоголизом в водно-спиртовых растворах равна нулю.

В настоящей работе изучено влияние ацетонитрила, диоксана и н-бутанола на бимолекулярные константы скорости фосфорилирования ХТ под действием фосфорорганических соединений из серии  $(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2SC_2H_5$ , где  $n = I - 8$ .

I. Использованные реактивы и препараты.

Фосфорорганические соединения, 0-н-алкил-S-(β-этил-меркаптоэтил)метилтиофосфонаты, были синтезированы А.А.Абдувахобовым и описаны ранее<sup>10</sup>.

I,4-Диоксан - т.кип. 100,5-101,0°C при 767 мм Hg, очищен по методу<sup>11</sup>.

н-Бутанол - ректифицировался, т.кип. 116,5-117,0°C при 765 мм Hg,  $n_D^{20} = 1,3990$ .

Индол - препарат марки "ч", перекрист. из смеси метанол-вода.

Остальные реагенты, α-химотрипсин, ацетонитрил и п-нитрофенилацетат описаны в предыдущем сообщении<sup>5</sup>.

2. Методика эксперимента.

Скорость фосфорилирования активного центра ХТ измеряли в псевдомономолекулярных условиях по изменению остаточной активности фермента, как описано ранее<sup>12</sup>. Условия опытов приведены в таблице I. Приготовление буферных растворов с содержанием органических растворителей описано в работе<sup>5</sup>.

Биомолекулярные константы скорости фосфорилирования фермента,  $k_1 = \frac{k_2}{K_Q}$  в присутствии апротонных органических растворителей были найдены из наклонов прямых в координатах  $k_1$  от  $[Q]_0$ , согласно уравнению

$$k_1 = a_0 + k_1 [Q]_0,$$

где  $a_0$  учитывает спонтанную инактивацию ХТ (см. рис. I).

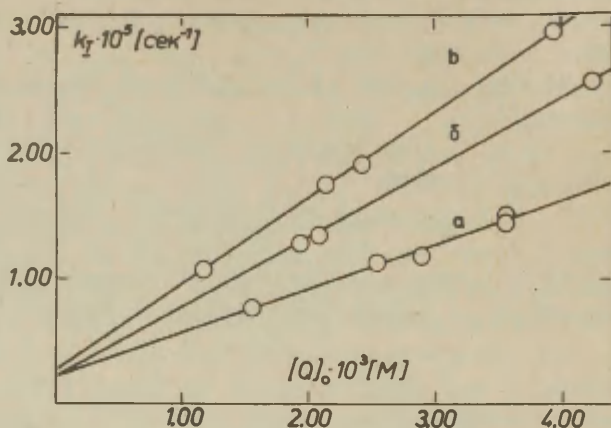


Рис. 1. Зависимость псевдомолекулярной константы скорости фосфорилирования химоотрипсина,  $k_I$ , от начальной концентрации квазисубстрата,  $[Q]_0$ , для 0-метил-S-( $\beta$ -этилмеркаптоэтил)метилтиофосфоната. Температура 25,0°C, 0,04 М Na-веронал-HCl буфер, pH = 7,60 ± 0,05. а - водный раствор, б - 3,8 · 10<sup>-3</sup> М раствор индола, в - 2,3 об. %-ный раствор н-бутанола.

В случае более активных тиоэфиров ( $n > 3$ ) в 2,3 об. %-ном растворе бутанола спонтанной инактивацией фермента в пределах использованных времен инкубации можно было пренебречь и биомолекулярные константы скорости фосфорилирования вычисляли по формуле  $k_I = \frac{k_I}{[Q]_0}$  используя  $k_I$ , измеренные при одной соответствующей концентрации фосфорорганического квазисубстрата,  $[Q]_0$ .

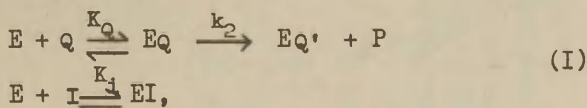
Кинетические измерения проводили в термостатированных

кюветах на спектрофотометре "Perkin Elmer 402". Измерения pH проводили pH-метром ТТТ1с фирмы "Radiometer", в термостатированной при 25°C ячейке со стеклянным электродом G 222с и насыщенном каломельным электродом К 4II2.

## Результаты и их обсуждение

Биомолекулярные константы скорости фосфорилирования активного центра ХТ под действием исследованных фосфорорганических ингибиторов (ФОИ) приведены в таблице I. Из таблицы видно, что при  $n > 3$  органические растворители уменьшают скорость ингибирования, при  $n = 3$  не влияют, а при  $n < 3$  являются активаторами этой реакции.

На рисунке 2 показана зависимость логарифма отношения  $k_1^{H_2O}/k_1$  от длины нормального алкоксильного радикала в фосфорильной части ФОИ. Обращает на себя внимание, что в промежутке  $n$  от 4 до 8  $\log(k_1^{H_2O}/k_1)$  в 2,3 об.-%-ном растворе  $n$ -бутанола не зависит от длины радикала, в то время как эффект ацетонитрила (10,0 об.%) возрастает в три раза. Это указывает на то, что влияние бутанола в данном случае описывается простым обратимым ингибированием, согласно схеме



где  $K$  обозначает константы диссоциации.

Биомолекулярная константа  $k_1 = \frac{k_2}{K_Q}$  в присутствии ингибитора-бутанола при  $[I] \gg [E]$  определяется соотношением

$$k_1 = k_1^{H_2O} \frac{K_I}{[I] + K_I} \quad (2)$$

На рисунке 3 для иллюстрации приведена линейная зависимость  $k_1^{H_2O}/k_1$  от  $[I]$  в случае ФОИ с  $n = 5$ , согласующаяся с уравнением (2).

Как показано в литературе,  $n$ -бутанол конкурирует с профлавином за гидрофобную щель в  $\rho_2$ -области активного

Таблица I

Антихимотрипсиновые активности  $O$ - $n$ -алкил- $S$ -( $\beta$ -этилмеркаптоэтил)метилтиофосфонов,  $(H-C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)SC_2H_4SC_2H_5$ , в присутствии разных органических растворителей в реакционной смеси. Температура  $25,0^\circ C$ ,  $0,04 M$   $Na$ -веронал- $HCl$  буфер,  $pH = 7,60 \pm 0,05$ . Биомолекулярные константы скорости приведены с указанием средне-квадратичного отклонения.

$n$	$k_1 [M^{-1} \text{сек}^{-1}]$			
	Вода а)	2,3 об.% $n$ -бутанола	10,0 об.% ацетонитрила	3,7 об.% диоксана
1	$(3,45 \pm 0,31) \cdot 10^{-3\text{б}}$	$(7,05 \pm 0,57) \cdot 10^{-3}$	$(5,22 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$	$(4,90 \pm 0,42) \cdot 10^{-3}$
2	$(6,10 \pm 0,41) \cdot 10^{-3\text{б}}$	$(9,78 \pm 0,57) \cdot 10^{-3}$	$(7,82 \pm 0,16) \cdot 10^{-3}$	-
3	$(5,67 \pm 0,35) \cdot 10^{-2}$	$(5,70 \pm 0,20) \cdot 10^{-2}$	$(5,03 \pm 0,24) \cdot 10^{-2}$	-
4	$(3,05 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	$(1,68 \pm 0,12) \cdot 10^{-1}$	$(1,51 \pm 0,04) \cdot 10^{-1}$	$(1,32 \pm 0,01) \cdot 10^{-1}$
5	$1,05 \pm 0,05$	$(5,19 \pm 0,30) \cdot 10^{-1}$	$(3,37 \pm 0,13) \cdot 10^{-1}$	-
6	$4,63 \pm 0,25$	$2,38 \pm 0,10$	$1,19 \pm 0,02$	$1,087 \pm 0,029$
7	$5,48 \pm 0,35$	$2,77 \pm 0,12$	$1,17 \pm 0,05$	-
8	$2,73 \pm 0,30$	$1,33 \pm 0,10$	$(4,74 \pm 0,24) \cdot 10^{-1}$	-

а) Константы скорости из работы<sup>14</sup>

б) Значения, уточненные в настоящей работе по зависимости  $k_1$  от  $[Q]_0$ .

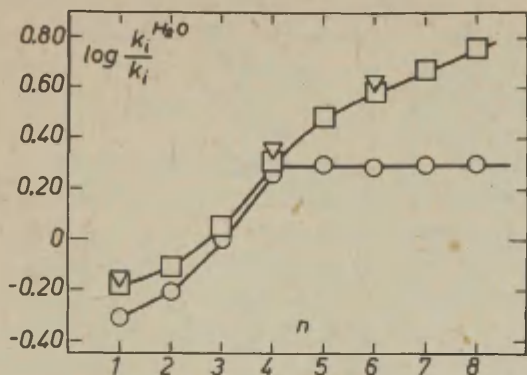


Рис. 2. Зависимость логарифма отношения  $\frac{k_1^{H_2O}}{k_1}$  от числа атомов углерода в алкоксильной части соединений  $(n-C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2SC_2H_5$ . Температура  $25,0^\circ C$ ,  $0,04 M$  Na-веронал-НСl буфер,  $pH=7,60 \pm 0,05$ .  $\circ$  - 2,3 об.% н-бутанола,  $\square$  - 10,0 об.% ацетонитрила,  $\nabla$  - 3,7 об.% диоксана.

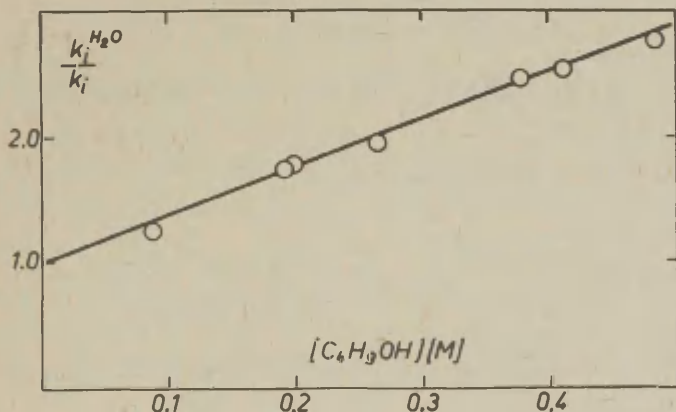
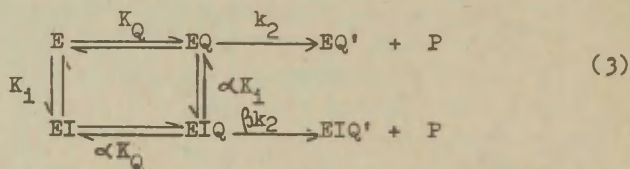


Рис. 3. Влияние н-бутанола на скорость фосфорилирования активного центра химотрипсина 0-н-пентил-S-(β-этилмеркаптоэтил)метилтиофосфонатом. Температура  $25,0^\circ C$ ,  $0,04 M$  Na-веронал-НСl буфер,  $pH = 7,60$ .

центра ХТ. На этом основании логично полагать, что ФОИ, имеющие в алкоксильном радикале не менее четырех углеродных атомов, взаимодействуют в фермент-квасисубстратном комплексе с гидрофобной щелью в  $\beta_2$ -области, тем самым конкурируя с н-бутанолом.

Промотирование реакции фосфорилирования ХТ бутанолом, а также ацетонитрилом и диоксаном в случае ФОИ с  $n = 1$  и 2 указывает на образование тройного комплекса, в котором активатор находится в этой же гидрофобной щели, недостижимой для фосфорильной части квазисубстрата. Подтверждением этого являются опыты с классическим конкурентным ингибитором ХТ индолом, который также является промотором фосфорилирования фермента О-метил-S-( $\beta$ -этилмеркаптоэтил)метилтиофосфонатом (см. рис. 1).

Схему влияния эффектора I на реакцию ХТ с квазисубстратом I можно написать в следующем виде<sup>15</sup>:



Для биомолекулярной константы  $k_1$  в этой системе получается выражение:

$$k_1 = k_1 \frac{H_2O}{\alpha} \frac{[I] + K_1}{[I] + K_1} \quad (4)$$

Из уравнения (4) явствует, что увеличение биомолекулярной константы фосфорилирования под действием эффектора I может иметь место только при условии, что  $\alpha < \beta$ . По известным нам литературным данным такой тип промотирования реакции ХТ наблюдается впервые.<sup>+</sup>

<sup>+</sup>) Образование тройного комплекса в системе ХТ-этиловый эфир N-ацетилглицина-ароматический эффектор<sup>9</sup> дает уменьшение биомолекулярной константы, так как в этом случае  $\alpha > \beta$ .

Исходя из схемы (3) и уравнения (4) можно предполагать, что  $\alpha = \beta$  в случае ФОИ с  $n = 3$ , (т.н. бесконкурентное влияние эффиктора<sup>16</sup>). Таким образом, длина алоксильного радикала с  $n = 3$  в изученном ряду ФОИ имеет некоторое критическое значение. Расстояние между третьем углеродным атомом в растянутом алоксильном радикале и атомом фосфора в реакционном центре составляет  $\sim 5 \text{ \AA}$ . Возможно, что это равно расстоянию между каталитическим центром и гидрофобной щелью в  $\text{S}_2$ -области активной поверхности ХТ ( $\sim 7 \text{ \AA}$  с учетом ван-дер-ваальсова радиуса конечной  $\text{CH}_3$ -группы<sup>18</sup>).

Из данных ингибирования ХТ  $n$ -алкилборными кислотами был сделан вывод, что сорбционный участок отстоит от каталитического на расстоянии в три метиленовых звена<sup>8</sup>, что составляет  $\sim 4 \text{ \AA}$ . Отличие может быть связано с локализацией атома бора алкилборатов и соответственно атома фосфора тиофосфонатов в комплексе с ферментом в разных местах активного центра, так как есть основание<sup>7,17</sup> считать, что бор образует связь с имидазольным кольцом гистидина-57.

### Л и т е р а т у р а

1. T.H. Applewhite, R.B. Martin, C. Niemann, J. Am. Chem. Soc. 80, 1457 (1958).
2. J.L. Miles, E. Morey, F. Crain, S. Gross, J. San Julian, W.J. Canady, J. Biol. Chem. 237, 1319 (1962).
3. G.E. Clement, M.L. Bender, Biochemistry 2, 836 (1963).
4. L. Faller, J.M. Sturtevant, J. Biol. Chem. 241, 4825 (1966).
5. P.A. Хербст, А.А. Абдувахабов, А.А. Аавиксаар, Реакц. способн. орг. соед. 8, 2 (28), 545 (1971).
6. И.В. Березин, Г.Я. Коломийцева, К. Мартинек, Мол. биол. I, 488 (1967).

7. В.К. Антонов, Т.В. Иванина, И.В. Березин, К. Мартинек, Мол. биол. 4, 558 (1970).
8. Т.В. Ротанова, Автореферат канд. диссертации, МГУ 1972.
9. К. Мартинек, С.Д. Варфоломеев, А.В. Левашов, И.В. Березин, Мол. биол. 5, 351 (1971).
10. А.А. Абдувахабов, Н.Н. Годовиков, М.И. Кабачник, С.С. Михайлов, В.И. Розенгарт, Р.В. Ситкевич, Изв. АН СССР, сер. хим. № 4, 744 (1968).
11. К. Невз, Н. Frahm, Ver. 71, 2627 (1938).
12. А.А. Аавиксаар, Е.В. Розенгарт, Реакц. способн. орг. соедин. 4, I(II), 46 (1967).
13. К. Мартинек, А.В. Левашов, И.В. Березин, Мол. биол. 4, 517 (1970).
14. А.А. Аавиксаар, Е.В. Розенгарт, П.Ф. Сикк, Р.А. Хербст, Реакц. способн. орг. соедин. 5, 4(18), 1059 (1968).
15. Л. Уэбб, Ингибиторы ферментов и метаболизма, "Мир", Москва 1966, стр. 71.
16. И.В. Березин, К. Мартинек, Мол. биол. 5, 347 (1971).
17. И.В. Березин, Х. Вилл, К. Мартинек, А.К. Лцимирский, Мол. биол. 1, 719, 1967.
18. Л. Уэбб, Ингибиторы ферментов и метаболизма, "Мир", Москва 1966, стр. 233.

Interaction of Organophosphorus Compounds with  $\alpha$ -Chymotrypsin. VIII. The Effect of Organic Solvents on the Active Site Phosphorylation by Thiophosphonates with Various Length of the Alkoxy Chain in Their Phosphoryl Part

R.A. Herbst<sup>\*)</sup>, A.A. Abduvakhobov, A.A. Aaviksaar<sup>\*)</sup>

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.;

Chemistry Department, Tashkent State University,  
Tashkent, Uzbek S.S.R.

Received August 17, 1973

S u m m a r y

The effect of 2.3% (v/v) butyl alcohol, 10.0% (v/v) acetonitrile and 3.7% (v/v) dioxan on the  $\alpha$ -chymotrypsin phosphorylation by O-n-alkyl-S-( $\beta$ -ethylmercaptoethyl) methylthiophosphonates ( $C_nH_{2n+1}O$ )( $CH_3$ )P(O)S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> with n values from 1 to 8 has been determined. The rate constants, obtained at 25.0°C, pH=7.60 $\pm$ 0.05 in 0.04 M Na-veronal-HCl buffer are listed in Table 1 (see the Russian text).

At  $n > 3$  the solvents decreased the phosphorylation rate, at  $n < 3$  they activated the process, and at  $n=3$  had no influence. The reaction scheme (3) that includes the formation of a ternary complex between enzyme, quasisubstrate and effector was used to explain the data at  $n=1-3$ . The effector in the ternary complex has been proposed to be in the hydrophobic slit on the chymotrypsin active surface  $\beta_2$ -area. The increase of bimolecular rate constant by hydrophobic effector ( $\alpha < \beta$  in Eq.(4)) in chymotrypsin reactions has been observed for the first time.

---

\*) Present address: Biochemistry Department, Institute of Cybernetics, Academy of Sciences of the Estonian SSR, Tallinn 200 001, Lenini puiestee 10, USSR.

In accordance with Eq.(4)  $\alpha = \beta$  at  $n=3$ . We suggest that the range of 5 Å between the third carbon atom in the alkoxy chain and the phosphorus atom in the reaction centre can be equal to the distance between the hydrophobic slit and the hydroxy group of Ser-195.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
 С  $\alpha$ -ХИМОТРИПСИНОМ. IX. ВЛИЯНИЕ pH НА СКОРОСТЬ  
 ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ АКТИВНОГО ЦЕНТРА

П.Ф.Сикк<sup>\*)</sup>, Я.П.Парис, А.А.Аавиксаар<sup>\*\*)</sup>

Тартуский государственный университет, лаборатория  
 химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 17 августа 1973 г.

Определены зависимости биомолекулярных констант скоростей реакций  $\alpha$ -химотрипсина с 0-н-гексил-S-( $\beta$ -этилмеркаптоэтил) метилтиофосфонатом,  $(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2SC_2H_5$  (I), и его метилсульфометилатом,  $[(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2S^+(CH_3)C_2H_5]CH_3SO_4^-$  (II), от pH в интервале от 6,0 до 10,8. Температура 25,0°C,  $\mu = 0,05$ . Обе зависимости имели колоколообразную форму с рК  $6,61 \pm 0,04$  и  $9,25 \pm 0,10$  в случае (I), и  $6,65 \pm 0,07$  и  $9,04 \pm 0,08$  в случае (II).

При реакции химотрипсина (ХТ) с фосфорорганическими ингибиторами (ФОИ), имеющими ионизованные уходящие группы  $-S(CH_2)_nS^+(CH_3)C_2H_5$ , бимолекулярные константы скорости фосфорилирования оказались в более чем на порядок величины меньшими, чем можно было ожидать, исходя из данных по электрофильной реакционной способности этих соединений<sup>1,2</sup>. Чтобы выяснить, не является ли отмеченный "эффект заряда"<sup>1</sup> результатом электростатического отталкивания заряженного радикала ФОИ от некоей положительно заряженной группировки на активной поверхности ХТ, в настоящей работе были определены pH-зависимости биомолекулярных констант скоростей фосфорилирования для ФОИ

<sup>\*)</sup> Настоящее место работы: сектор биохимии Института кибернетики АН ЭССР, г. Таллин.



Этиловый эфир N-ацетил-L-тирозина (АТЭЭ) - синтезирован по описанной методике<sup>8</sup>. Перекристаллизован из смеси метанол-вода, т.пл. 78-80°C (по литературным данным 79-80°C<sup>8</sup> и 78-80°C<sup>9</sup>).

Ацетонитрил - суш. многократно над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, перегоняли на ректиф. колонке. Перед последней перегонкой суш. над K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Отбирали фракцию с т.кип. 80,8°C при 757 мм Hg, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3438.

KCl для поддержания ионной силы раствора - "о.ч."

KOH - Reinst in Plätzchen, VEB chem. Werke, Buna.

Вещества для буферных растворов: Na-веронал, перекрист. из бидист. воды, суш. при 110°C; трис-гидрокси-метиламинометан (трис) - препарат фирмы "Реанал"; KН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - очищен согласно<sup>10</sup>; KНСO<sub>3</sub> - марки "х.ч."

Использовалась бидистиллированная вода.

## 2. Методика эксперимента.

Буферные растворы с ионной силой  $\mu = 0,05$  приготавливали согласно<sup>10,11</sup>, используя в фосфатном и карбонатном буферных растворах КОН вместо NaOH.

Запасной раствор ХТ приготавили в 10<sup>-3</sup> М растворе HCl, запасные растворы ФОИ и АТЭЭ - в ацетонитриле.

Кинетику реакции ФОИ с ХТ измеряли в псевдомономолекулярных условиях,  $[Q]_0 \gg [E]_0$ , по убыли активности фермента, используя АТЭЭ в качестве субстрата.

В случае 0-н-гексил-S-(β-этилмеркаптоэтил)метилтиофосфоната к 5,0 мл термостатированного при 25,0°C раствора ХТ в буфере прибавляли 0,02 мл запасного раствора ФОИ в ацетонитриле. Через различные промежутки времени из реакционной смеси отбирали пробы по 0,05 мл в термостатированную при 25,0°C ячейку рН-стата с 5,0 мл 0,2 М раствора KCl (разбавление реакционной смеси в 100 раз) и измеряли остаточную активность ХТ. Для этого в ячейку прибавляли 0,03 мл раствора АТЭЭ и измеряли скорость его ферментативного гидролиза при рН = 7,60 титрованием выделяющейся кислоты 0,009 М раствором КОН (конц. АТЭЭ 1·10<sup>-3</sup> М).

В случае более активного ингибитора, метилсульфомети-

лата 0-н-гексил-S-(β-этилмеркаптоэтил)метилтиофосфоната фосфорилирование ХТ проводили в 2,55-миллилитровых порциях, которые отбирали из его раствора в соответствующем буфере. Через разный для каждой порции промежуток времени (от двадцати секунд до нескольких минут после прибавления 0,01 мл запасного раствора ФОИ) определяли остаточную активность ХТ в них, отбирая пробу по 0,05 мл в ячейку рН-стата как описано выше.

Чтобы избежать поглощения  $\text{CO}_2$  раствором в щелочной области рН, опыты проводили в атмосфере очищенного от  $\text{CO}_2$  воздуха.

Наблюдаемые константы скорости первого порядка,  $k_T$ , были получены из наклонов прямых в координатах  $\lg v_t$  от  $t$ , согласно уравнению

$$\lg v_t = \lg v_0 - (k_T/2,303)t,$$

где  $v_0$  - скорость ферментативного гидролиза АТЭЭ в отсутствии ФОИ и  $v_t$  - после реакции ХТ с ФОИ в течение времени  $t$ . Бимолекулярные константы скорости рассчитывали по формуле  $k_1 = k_T/[Q]_0$ , так как спонтанной инактивацией ХТ можно было пренебречь при всех использованных значениях рН.

Кинетические измерения проводили на рН-стате фирмы "Radiometer" (Дания), комплект ТТТid/SBR2c/ABU1c.

## Результаты и их обсуждение

Бимолекулярные константы скорости фосфорилирования ХТ под действием исследованных ФОИ, в зависимости от рН, приведены в таблице I. Обращает на себя внимание, что  $k_1$  для заряженного соединения при рН = 9,04 в карбонатном буфере в 1,9 раз больше, чем в трис-буфере<sup>\*</sup>). На рисунке I показана зависимость  $k_1$  от концентрации  $\text{KHCO}_3$  в реакционной смеси, полученной смешиванием карбонатного и трис-нс1 буферных растворов в разных отношениях (оба компонента имели перед смешиванием  $\mu = 0,05$  и рН = 9,04). Из рисунка видно,

<sup>\*</sup>) В случае незаряженного ФОИ активирующее влияние карбонатного буфера отсутствует (срав.  $k_1$  при рН = 9,0 и 9,18).

Таблица I

Зависимость бимолекулярных констант скоростей реакций  $\alpha$ -химотрипсина с фосфор-органическими ингибиторами  $(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)SX$  от pH среды. Температура  $25,0^{\circ}C$ ,  $\mu = 0,05$ , 0,04 об. % ацетонитрила.

pH	Буфер	$k_1 [M^{-1}сек^{-1}]$	pH	Буфер	$k_1 [M^{-1}сек^{-1}]$
I	2	3	I	2	3
$X = (CH_2)_2SC_2H_5$					
6,04	фосфат	$0,81 \pm 0,10$	9,18	карбонат	$1,71 \pm 0,19$
6,22	"	$0,88 \pm 0,06$	9,60	"	$1,60 \pm 0,11$
6,40	"	$1,24 \pm 0,06$	9,71	"	$0,73 \pm 0,11$
6,62	"	$1,67 \pm 0,11$	10,12	"	$0,60 \pm 0,06$
7,65	Na-вер.-HCl	$4,63^{++} \pm 0,25^a)$	10,39	"	$0,47 \pm 0,05$
7,66	"	$3,00 \pm 0,29$	10,51	"	$0,37 \pm 0,10$
8,10	"	$3,14 \pm 0,17$	10,72	"	$0,54 \pm 0,05$
8,65	"	$2,68 \pm 0,55$	10,82	"	$0,33 \pm 0,05$
9,00	"	$2,32 \pm 0,60$			

Продолжение таблицы I

I	2	3	I	2	3
$X = (CH_2)_2^{\ddagger}(CH_3)C_2H_5$					
6,00	фосфат	9,09 ± 0,84	8,82	Na-вер.-HCl	33,5 ± 1,6
6,22	"	11,5 ± 1,3	9,00	"	23,3 ± 0,9
6,41	"	16,2 ± 0,5	9,04	трис- HCl	21,0 ± 0,4
6,62	"	29,8 ± 1,5	9,04	карбонат	39,9 ± 0,7
6,82	фосфат	27,7 ± 0,7	9,20	трис- HCl	21,2 ± 1,1
7,19	"	39,7 ± 0,7	9,31	карбонат	28,6 ± 0,9
7,60	"	44,2 ± 1,7	9,50	"	28,9 ± 0,3
7,65	Na-вер.-HCl	49,6 ± 2,0 <sup>a)</sup>	9,60	"	22,1 ± 0,7
7,80	фосфат	46,6 ± 0,7	9,70	"	22,7 ± 0,7
8,00	"	46,2 ± 1,9	9,71	"	19,0 ± 0,5
8,03	трис- HCl	41,6 ± 2,1	10,12	"	12,6 ± 1,3
8,43	"	37,4 ± 2,1	10,61	"	9,78 ± 0,68
8,65	Na-вер.-HCl	41,5 ± 2,1	10,72	"	5,56 ± 0,90
8,80	трис- HCl	31,2 ± 3,0			

a) Из работы<sup>12</sup>.

что активирующее влияние карбонатного буфера достигает предельного значения уже при 0,01-молярной концентрации  $\text{KHCO}_3$ . Так как  $C_{\text{KHCO}_3}$  в карбонатном буфере с  $\mu = 0,05$  при самых высоких использованных pH не была меньше, чем 0,02 M, все экспериментальные константы  $k_i$  для заряженного ФОИ в карбонатном буфере перед использованием в вычислениях рК были умножены на поправочный коэффициент 0,53.

Константы диссоциации функциональных групп активного центра свободного фермента,  $K_b$  и  $K_a$ , и константу  $k_i^{\text{lim}}$  в уравнении (I) рассчитали методом последовательных приближений<sup>13,14</sup> согласно рабочему уравнению

$$-\log \frac{k_i}{k_{i0}} = pK_{i0} = p \frac{k_i^{\text{lim}}}{k_{i0}^{\text{lim}}} + \frac{[\text{H}]}{K_{b0} + [\text{H}] + \frac{K_{b0} \cdot K_{a0}}{[\text{H}]}} p \frac{K_b}{K_{b0}} - \frac{K_{a0}}{[\text{H}] + \frac{[\text{H}]^2}{K_{b0}} + K_{a0}} p \frac{K_a}{K_{a0}}, \quad (3)$$

где  $k_{i0}^{\text{lim}}$ ,  $K_{b0}$  и  $K_{a0}$  - первоначально подобранные значения параметров в уравнении (I). Использовались  $k_i$  до pH=10,12.

Результаты вычислений приведены в таблице 2. Из таблицы видно, что константы  $pK_b$  из обеих pH-зависимостей совпадают. Константа  $pK_a$ , полученная из pH-зависимости  $k_i$  для заряженного ФОИ не только не превышает величину  $pK_a$ , полученную из данных для незаряженного структурного аналога, а наоборот, имеет более низкое значение ( $pK_a$  в случае заряженного ФОИ, рассчитанные с учетом и без учета  $k_i$  в карбонатном буфере при этом практически совпадают). Таким образом, в изученном интервале pH не наблюдается депротонизации какой-либо группы ХТ, которая могла бы быть причиной вышеуказанного "эффекта заряда".

Численные значения рК согласуются с рК, полученными из pH-зависимостей скоростей реакции ХТ с субстратами<sup>3,15</sup>. Для ФОИ в литературе<sup>16,17</sup> имеются данные о влиянии концентрации водородных ионов на скорость ингибирования ХТ диизопропил-

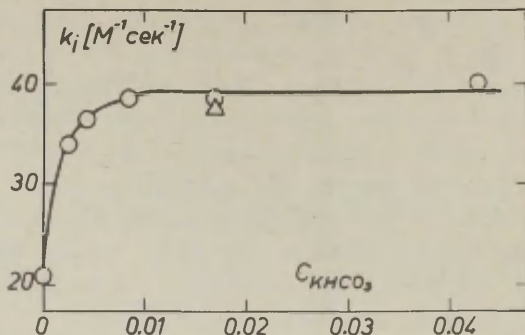


Рис. I. Влияние карбонатного буфера на  $k_1$  реакции химотрипсина с фосфорорганическим ингибитором  $[(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2\ddot{S}(CH_3)C_2H_5] \cdot CH_3SO_4^-$ .  
 Температура  $25,0^\circ C$ ,  $pH = 9,04 \pm 0,02$ ,  $\mu = 0,05$ , конц. ацетонитрила  $0,3-0,7$  об.%,  $[E]_0 = 4,2 \cdot 10^{-6}$  М,  $[Q]_0 = 4,38 \cdot 10^{-5}$  М.  $\Delta$  -  $0,05$  М раствор КСI вместо трис-буфера (приготовление буферной смеси см. текст).

Таблица 2

Результаты обработки данных из таблицы I по pH-зависимости бимолекулярных констант скоростей реакции химотрипсина с фосфорорганическими ингибиторами  $(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)SX$ , согласно уравнению (3). Использовались  $k_1$  до  $pH = 10,12$ .

X	$pK_b$	$pK_a$	$k_1^{lim} [M^{-1} \text{сек}^{-1}]$
$-(CH_2)_2SC_2H_5$	$6,61 \pm 0,04$	$9,25 \pm 0,10$	$3,30 \pm 0,16$
$-(CH_2)_2\ddot{S}(CH_3)C_2H_5$	$6,65 \pm 0,07$	$9,04 \pm 0,08$	$51,1 \pm 3,3$
$-(CH_2)_2\ddot{S}(CH_3)C_2H_5^a$	$6,72 \pm 0,05$	$8,95 \pm 0,07$	$53,4 \pm 3,4$

a) Не учитывая  $k_1$ , измеренных в карбонатном буфере.

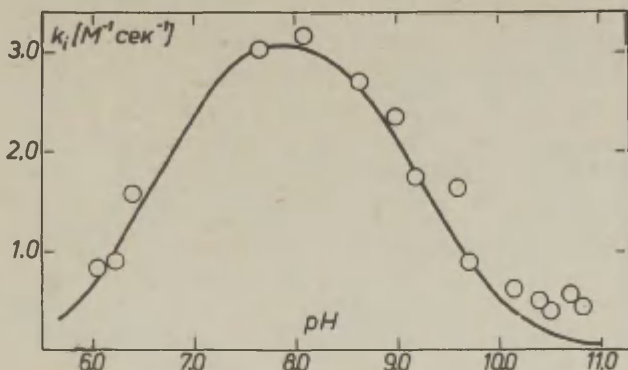


Рис. 2. Зависимость бимолекулярных констант фосфорилирования химотрипсина фосфорорганическим ингибитором  $(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2SC_2H_5$ . Условия опытов см. в таблице I.

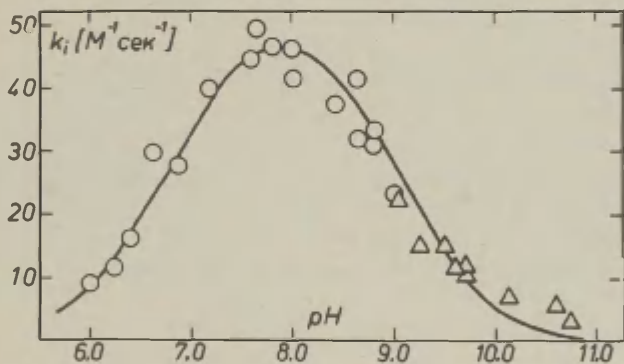
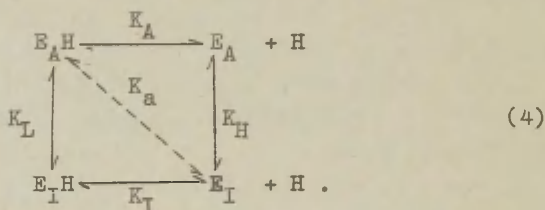


Рис. 3. Зависимость бимолекулярных констант фосфорилирования химотрипсина фосфорорганическим ингибитором  $[(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2\overset{\oplus}{S}(CH_3)C_2H_5] \cdot CH_3SO_4^-$ . Условия опытов см. в таблице I. Через  $\Delta$  обозначены  $k_i$  учитывающие специфическое влияние карбонатного буфера (см. текст).

фторфосфатом в интервале рН от 6,0 до 8,5. Для  $pK_b$  были получены значения 6,6 и 6,7. Для вычисления  $pK_a$  систематические данные при достаточно высоких рН в литературе отсутствуют. Грубая оценка<sup>17</sup> по величине  $k_1$  в реакции ХТ с диизопропилфторфосфатом при рН = 10 дала  $pK_a \sim 9$ .

На рисунках 2 и 3 показаны теоретические кривые рН-зависимостей, рассчитанные по уравнению (I) с использованием параметров  $K_b$ ,  $K_a$  и  $k_1^{lim}$  из таблицы 2. Видно, что при рН > 10,2 экспериментальные значения  $k_1$  не ложатся на рН-кривую, а образуют плато. Мы предполагаем, что это связано с равновесием между активной и неактивной формами ХТ при высоких рН, согласно предложенной в литературе<sup>18,19</sup> схеме



В работе Хесс и сотр.<sup>18</sup> выведены общие уравнения для констант скоростей реакций ХТ с учетом этих конформационных равновесий фермента. Предполагая, что ФОИ связываются только с активной формой ХТ,  $K_A$  не меняется при связывании квазисубстрата, и фермент-квазисубстратные комплексы  $E_A \cdot HQ$  и  $E_A \cdot Q$  распадаются с одинаковой скоростью, для бимолекулярной константы  $k_1^{плато}$  получается выражение

$$k_1^{плато} = k_1^{lim} \frac{1 + K_L}{1 + K_H} \quad (5)$$

Таким образом, из отношения  $k_1^{lim}/k_1^{плато}$  можно найти  $K_H$ , если известно значение  $K_L$ . Определение  $k_1^{плато}$ , однако, затруднено из-за плохой воспроизводимости эксперимента при высоких рН. Из данных настоящей работы можно получить сколько-нибудь надежную величину  $k_1^{плато} = 0,4$  лишь в случае незараженного ФОИ. Расчет  $K_H$  с использованием  $K_L = 0,176$  из работы<sup>20</sup> дает величину 9.

## Л и т е р а т у р а

1. П.Ф.Сикк, А.А.Аавиксаар, Н.Н.Годовиков, Н.А.Морозова, В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соед. 7, вып. 4, 986 (1970).
2. Я.Л.Ярв, А.А.Аавиксаар, Н.Н.Годовиков, Н.А.Морозова, Реакц. способн. орг. соед. 9, вып. 3, 813 (1972).
3. M.L.Bender, G.E.Clement, F.J.Kézdy, H.d'A.Heck, J. Am. Chem. Soc. 86, 3680 (1964).
4. H.Kaplan, K.J.Laidler, Can. J. Chem. 45, 539 (1967).
5. J.A.Stewart, H.S.Lee, J. Phys. Chem. 71, 3888 (1967).
6. А.А.Абдувахабов, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник, С.С.Михайлов, В.И.Розенгарт, Р.В.Ситкевич, Изв. АН СССР, сер. хим. № 4, 744 (1968).
7. Н.Н.Годовиков, Автореферат докт. диссертации, Москва 1969.
8. М.В.Березин, X.Вилль, К.Мартинек, А.К.Яцимирский, М.С.Хлудова, Мол. биол. I, 843 (1967).
9. R.E.Parks, G.W.Plant, J. Biol. Chem. 203, 755 (1953).
10. Справочник химика, т. 3. Изд. "Химия", Москва-Ленинград 1965, стр. 168.
11. Biochemists' Handbook, C.Long, Ed., 1961, p. 22.
12. А.А.Аавиксаар, Е.В.Розенгарт, Реакц. способн. орг. соед. 4, вып.4, 947 (1967).
13. G.N.Wilkinson, Biochem. J. 80, 324 (1961).
14. W.W.Cleland, Advan. Enzymol. 29, 1 (1967).
15. M.L.Bender, F.J.Kézdy, Ann. Rev. Biochem. 34, 49 (1965).
16. L.A.Mounter, H.C.Alexander, III, K.D.Tuck, L.T.H.Dien, J. Biol. Chem. 226, 867 (1957).
17. A.Y.Moon, J.M.Sturtevant, G.P.Hess, J.Biol. Chem. 240, 4204 (1965).
18. A.Himoe, P.C.Parks, G.P.Hess, J.Biol. Chem. 242, 919 (1967).
19. M.L.Bender, M.J.Gibian, D.J.Whelan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 56, 833 (1966).
20. A.R.Fersht, Y.Requena, J. Mol. Biol. 60, 279 (1971).

Interaction of Organophosphorus Compounds with  
 $\alpha$ -Chymotrypsin. IX. The pH-Dependence of the  
Rate of the Active Site Phosphorylation

P.F.Sikk<sup>+</sup>), J.P.Paris, A.A.Aaviksaar<sup>+</sup>)

Chemistry Department, Tartu State University  
Tartu, Estonian SSR

Received August 17, 1973

S u m m a r y

The pH-dependences of the rate constants of bimolecular reaction of  $\alpha$ -chymotrypsin with two organophosphorus compounds,  $(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2SC_2H_5$  (I) and  $[(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2S^+(CH_3)C_2H_5] \cdot CH_3SO_4^-$  (II), at  $25.0^\circ C$  and ionic strength 0.05 were determined in the range of pH from 6.0 to 10.8 (see Table 1 in the Russian text).

The analogous bell-shaped pH-curves were observed (for  $pK_b$ ,  $pK_a$  and  $k_i^{lim}$  see Table 2). The dissociation constants of the free enzyme active site functional groups agreed with those obtained from the pH-dependence of the chymotrypsin acylation by substrates.

At pH  $> 10.2$  the experimental values of  $k_i$  deviated from the pH-curves. The deviation was interpreted as an indication of two forms of chymotrypsin at alkaline pH, and the approximate equilibrium constant between the forms was estimated to be 9.

---

<sup>+</sup>) Present address: Biochemistry Department, Institute of Cybernetics, Academy of Sciences of the Estonian SSR, Tallinn 200 001, Lenini pulestee 10, USSR.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
С ТРИПСИНОМ. I. АНТИТРИПСИНОВАЯ АКТИВНОСТЬ  
ТИОЭФИРОВ О-*n*-АЛКИЛМЕТИЛФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

В.Н.Федосеев, А.А.Аавиксаар, А.А.Абдувахабов\*)

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 17 августа 1973 г.

Измерены бимолекулярные константы скорости торможения трипсина под действием фосфорорганических соединений с общей формулой  $(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)SX$ , где  $n=1-5$  при  $X=H-C_4H_9$ ,  $n=1-6$  при  $X=C_2H_4SC_2H_5$  и  $n=1-8$  при  $X=C_2H_4S(CH_3)C_2H_5$ . Температура  $25,0^\circ C$ ,  $pH=7,70$ ,  $0,066$  М Na-веронал-НСI буфер, содержащий  $0,034$  М  $CaCl_2$  и  $0,34$  М KCl ( $\mu = 0,5$ ).

Показано, что антитрипсиновая активность исследованных соединений возрастает по мере увеличения длины алкоксильного радикала в их фосфорильной части. Максимальной активностью обладает соединение  $[(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)SC_2H_4S(CH_3)C_2H_5] \cdot CH_3SO_4^-$ . Полученные данные позволяют уточнить строение гидрофобной полости в активном центре трипсина.

Антитрипсиновое действие различных производных кислот фосфора заключается в фосфорилировании функционального остатка серина в активном центре фермента<sup>1</sup>. Первое подробное

---

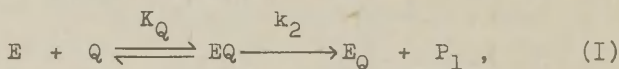
\*) Ташкентский государственный университет, химический факультет, г.Ташкент, Узбекская ССР.

кинетическое исследование взаимодействия трипсина (КФ 3.4.4.4.) с фосфорорганическим ингибитором, 0,0-диэтил-п-нитрофенилфосфатом, проводилось Кильби и др.<sup>2</sup> в 1954 году. Впоследствии Моунтером и сотр.<sup>3,4</sup> была изучена анти-трипсиновая активность более 30 фосфорорганических ингибиторов различного строения. Эти авторы заметили, что ингибирующая активность была большей для соединений с более длинными алкоксильными радикалами в фосфорильной части.

Систематическое исследование зависимости антитрипсиновой активности фосфорорганических ингибиторов (ФОИ) от их строения было проведено Беккером с сотр.<sup>5-7</sup> и Оомсом с сотр.<sup>8-10</sup>. Эти авторы использовали ряды ФОИ с возрастающей длиной алкильных, алкоксильных и алкиольных радикалов в фосфорилирующей части (у Оомса до 5 и у Беккера до 7 углеродных атомов в цепи). Уходящими группами были фтор, п-нитрофенол, а также некоторые другие замещенные фенолы. На основании этих данных Э.Л.Беккер пришел к выводу, что активность субстратов и антиферментное действие фосфорорганических ингибиторов определяется одними и теми же структурными элементами<sup>7</sup>, что позволяет использовать ФОИ в исследованиях строения активной поверхности трипсина (ТР).

В дополнение к этому, для химотрипсина (ХТ) имеется экспериментальное доказательство того, что его реакция с ФОИ происходит по квазисубстратному кинетическому механизму II.

Хорошо известное сходство между строением и механизмом действия обоих ферментов<sup>12-14</sup> позволяет предполагать такой кинетический механизм и в случае ТР:



где E - фермент, Q - ингибитор-квазисубстрат, EQ - сорбционный комплекс, E<sub>Q</sub> - фосфорилированный фермент и P<sub>1</sub> - продукт реакции.

Ранее в нашей лаборатории было установлено, что различные тиоэфиры О-н-алкилметилфосфоновых кислот, известные как сильные антихолинэстеразные вещества<sup>15</sup>, являются достаточ-

но активными квазисубстратами для  $\text{ХТ}^{16-20}$ . Полученные данные по зависимости их антихимотрипсиновой активности от структуры фосфорилирующей части позволяли сделать определенные выводы о расположении и размерах гидрофобной щели в активном центре  $\text{ХТ}^{16,18,19}$ .

Поскольку в настоящее время есть достаточное основание предположить существование аналогичной гидрофобной щели и в активном центре ТР (см. напр.<sup>14</sup>), представляет интерес исследовать его взаимодействие с вышеупомянутыми фосфорорганическими соединениями. С этой целью были определены анти-трипсиновые активности ФОИ с общей формулой

$(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{SX}$ , где  $n=1-5$  при  $\text{X} = \text{n-C}_4\text{H}_9$ ,  $n=1-6$  при  $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_4\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)$  и  $n=1-8$  при  $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ .

## Экспериментальная часть

### 1. И использованные реактивы и препараты.

Фосфорорганические соединения были синтезированы А.А. Абдувахобовым в Ташкентском государственном университете и они описаны ранее<sup>15</sup>.

Использовали кристаллический трипсин производства Завода медицинских препаратов Ленинградского мясокомбината им. С.М. Кирова. Препарат использовался без дополнительной очистки.

Гидрохлорид этилового эфира  $\text{N}^\alpha$ -бензоил-L-аргина (БАЭЭ) – кристаллический препарат фирмы "Реанал" (Венгрия). Остальные реактивы,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na-веронал}$ ,  $\text{HCl}$ , были отечественными препаратами марки "х.ч."

### 2. Методика эксперимента.

Исходные растворы ТР (10 мг/мл) готовились растворением навески препарата в 0,1 М  $\text{HCl}$  и хранились при температуре  $+4^\circ\text{C}$ . В этих условиях активность ТР в продолжении двух недель практически не менялась.

Кинетика ингибирования измерялась в псевдомономолеку-

ярных условиях,  $[Q]_0 \gg [E]_0$ , по убыви активности фермента, используя БАЭЭ в качестве субстрата.

Фосфорилирование проводилось при  $25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$  в  $0,066 \text{ M}$  Na-веронал-НСI буфере, содержащем  $0,034 \text{ M}$   $\text{CaCl}_2$  и  $0,34 \text{ M}$  KCl ( $\text{pH} = 7,70 \pm 0,02$ ,  $\mu = 0,5$ ). Навеска ФОИ растворяли в определенном количестве буфера и после термостатирования  $5,0 \text{ мл}$  этого раствора при  $25^\circ \text{C}$  к нему прибавлялся  $0,1 \text{ мл}$  исходного раствора ТР. Через различные промежутки времени из реакционной смеси отбирали пробы по  $1,0 \text{ мл}$  в термостатированную при  $25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$  ячейку рН-метра с  $5,0 \text{ мл}$   $6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  водным раствором БАЭЭ, содержащем  $0,02 \text{ M}$   $\text{CaCl}_2$  и  $0,1 \text{ M}$  KCl (разбавление реакционной смеси в 50 раз).

Остаточная активность фермента в пробе оценивалась по начальной скорости ферментативного гидролиза БАЭЭ при  $\text{pH} = 7,8$ , которую определяли титрованием выделяющейся кислоты N-ацетил-L-аргинина на рН-стате  $0,01 \text{ M}$  раствором NaOH. Титрование проводилось в атмосфере очищенного от  $\text{CO}_2$  воздуха.

Наблюдаемые псевдомолекулярные константы скорости ингибирования определялись из наклонов прямых зависимостей  $\log v_t$  от  $t$ , согласно уравнению (2), соответствующим реакционной схеме (1):

$$\log v_t = \log v_0 - \frac{k_1}{2,303} t, \quad (2)$$

где  $v_0$  - скорость ферментативного гидролиза БАЭЭ в отсутствии ФОИ и  $v_t$  - скорость ферментативного гидролиза БАЭЭ после реакции ТР с ФОИ в течение времени  $t$ .

Зависимость  $\log v_t$  от  $t$  для 0-н-пропил-S-н-бутилметилтиофосфоната показана на рис.1.

Бимолекулярные константы фосфорилирования,  $k_1 = \frac{k_2}{K_Q}$ , были найдены из наклонов прямых в координатах  $k_1$  —  $[Q]_0$ , согласно уравнению

$$k_1 = a_0 + k_1 [Q]_0, \quad (3)$$

где  $a_0$  учитывает спонтанную инактивацию ТР в реакционной

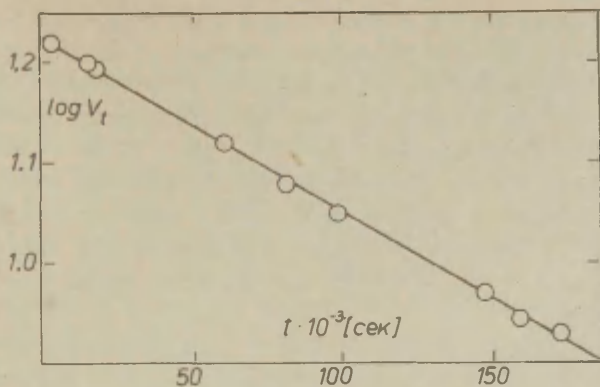


Рис.1. Ингибирование активности трипсина под действием 0-н-пропил-S-н-бутилметилтиофосфоната,  $(C_3H_7O)(CH_3)P(O)SC_4H_9$ . Температура  $25,0^{\circ}C$ ,  $pH=7,70$ ,  $0,066$  М Na-веронал-HCl буфер с содержанием  $0,634$  М  $CaCl_2$  и  $0,34$  М KCl ( $\mu = 0,5$ ).  $[TP] \sim 10^{-7}$  М,  $[ФОИ] = 2,87 \cdot 10^{-3}$  М.

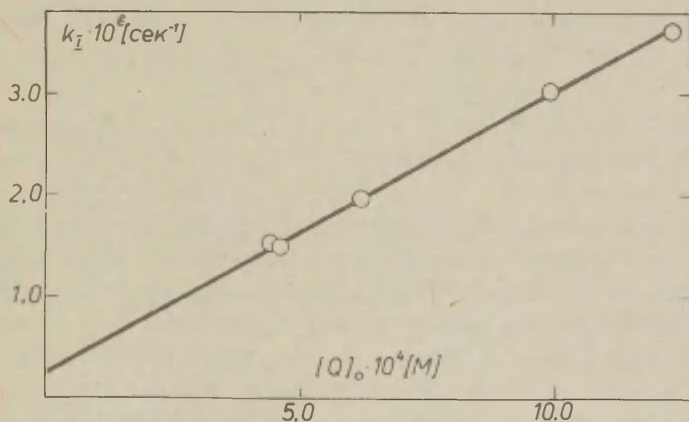


Рис.2. Зависимость наблюдаемой константы скорости фосфорилирования трипсина,  $k_I$ , от концентрации квазисубстрата,  $[Q]_0$ , для 0-н-пентил-S-н-бутилметилтиофосфоната,  $(C_5H_{11}O)(CH_3)P(O)SC_4H_9$ . Условия опытов см. рис.1.

смеси.

В опытах по инкубированию ТР при  $25^{\circ}\text{C}$  и  $\text{pH}=7,70$  в использованной в настоящей работе реакционной смеси (без добавки ФОИ) было найдено, что скорость спонтанной инактивации значительно уменьшается при увеличении ионной силы (последнюю повышали добавлением  $\text{KCl}$ ) от 0,25 до 0,70. Исходя из этого, в опытах по ингибированию ТР под действием ФОИ в настоящей работе использовалась ионная сила  $\mu = 0,5$ , при которой скорость спонтанной инактивации является достаточно маленькой величиной по сравнению со скоростями ингибирования.

Зависимость  $k_{\text{I}}$  от  $[\text{Q}]_0$  в случае 0-н-пентил-S-н-бутилметилтиофосфоната показана на рис.2. Отрезок ординаты составляет  $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$ , что согласуется с величиной  $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$ , полученной из отдельных опытов по спонтанной инактивации ТР. Зависимости, аналогичные показанным на рисунках 1 и 2 были установлены для всех исследованных ФОИ.

Параметры прямых линий вычислялись методом наименьших квадратов, используя ЭВМ Наирн-2. Кинетические измерения проводились на рН-стате фирмы "Radiometer" (Дания), комплект ТТТ1d/SBR2c/ABU1c.

## Результаты и их обсуждение

Анти трипсиновые активности исследованных тиоэфиров приведены в таблице. Сопоставление этих данных с антихимотрипсиновыми активностями  $^{16,18}$  показывает, что, как и в случае соответствующих п-нитрофениловых эфиров  $^{8,9}$ , активный центр ТР фосфорилируется под действием ФОИ со значительно меньшей скоростью, чем активный центр химотрипсина.

На рисунке 3 показаны зависимости анти трипсиновой активности от числа углеродных атомов в нормальном алкоксильном радикале фосфорильной части для соединений из трех систематических рядов ФОИ. Общая форма зависимостей совпадает с аналогичными для ХТ  $^{16,18}$  : по мере удлинения радикала

Таблица

Бимолекулярные константы скорости фосфорилирования трипсина под действием соединений  $(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)SX$ .  
Температура 25,0°C, pH=7,70, 0,066 М Na-веронал-НСI буфер с содержанием 0,034 М CaCl<sub>2</sub> и 0,34 М KCl ( $\mu = 0,5$ ).  
Указаны среднеквадратичные отклонения.

n	$k_1 \quad [M^{-1} \text{сек}^{-1}]$		
	X = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -н	X = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	X = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>†</sup> (CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
1	$(1,64 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	$(1,36 \pm 0,18) \cdot 10^{-3}$	$(5,10 \pm 0,54) \cdot 10^{-3}$
2	$(3,75 \pm 0,21) \cdot 10^{-4}$	$(2,17 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$	$(1,23 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$
3	$(1,30 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$	$(6,57 \pm 0,60) \cdot 10^{-3}$	$(3,24 \pm 0,22) \cdot 10^{-2}$
4	$(2,44 \pm 0,21) \cdot 10^{-3}$	$(1,40 \pm 0,17) \cdot 10^{-2}$	$(5,75 \pm 0,20) \cdot 10^{-2}$
5	$(2,80 \pm 0,18) \cdot 10^{-3}$	$(1,65 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$	$(6,30 \pm 0,58) \cdot 10^{-2}$
6	-	$(2,54 \pm 0,28) \cdot 10^{-2}$	$(1,12 \pm 0,04) \cdot 10^{-1}$
7	-	-	$(8,80 \pm 1,00) \cdot 10^{-2}$
8	-	-	$(6,53 \pm 0,80) \cdot 10^{-2}$

+) Соединения использовались в виде солей с CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

бимолекулярные константы скорости фосфорилирования возрастают до значения n = 6 и дальнейшее увеличение длины радикала приводит к уменьшению активности. Поскольку электрофильность атома фосфора в реакционном центре в пределах одного ряда практически не меняется, то изменение антитрипсиновой активности ФОИ определяется изменением связывания их фосфорильной части в активном центре ТР. Из этого вытекает, что алкоксильный радикал ФОИ по всей вероятности взаимодействует с ограниченной гидрофобной областью, аналогичной с гидрофобной щелью в O<sub>2</sub>-участке активной поверхности ХТ<sup>16,18,19,21</sup>. Такое предположение согласуется с данными рентгеноструктурного анализа обоих белков<sup>22,23</sup>, которые указывают на большое сходство в строении их молекул, в том числе в области активных центров.

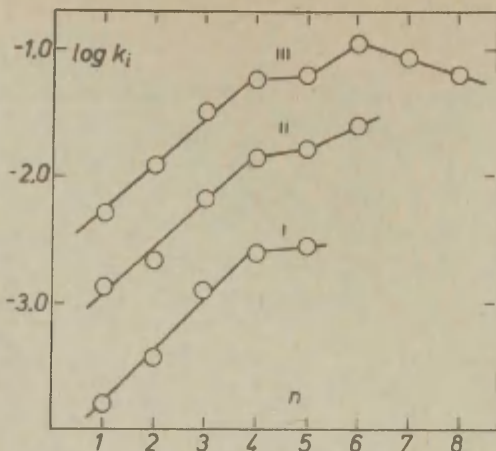
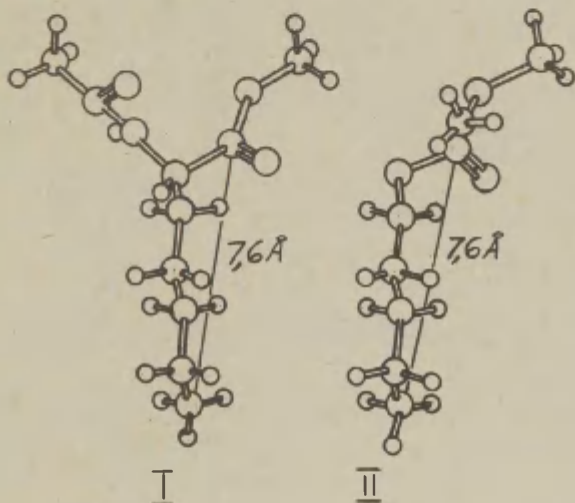


Рис.3. Зависимость логарифма константы скорости фосфорилирования активного центра трипсина под действием соединений  $(C_nH_{2n+1}O)(CH_5)P(O)SX$  от  $n$ .  $X = n-C_4H_9$  (I),  $C_2H_4SC_2H_5$  (II) и  $C_2H_4S(CH_3)C_2H_5$  (III). Условия опытов см. в таблице.

При сопоставлении зависимостей  $\log k_i$  от  $n$  для ХТ и ТР, однако, нельзя не обратить внимание на определенные различия, которые свидетельствуют о различном строении их активных центров. Во-первых, чувствительность реакции фосфорилирования ТР к увеличению длины радикала в ФОИ значительно меньше, чем для ХТ. Так, возрастание  $k_i$  для соединений  $(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)SX$  с  $X = C_2H_4SC_2H_5$  и  $C_2H_4S(CH_3)C_2H_5$  при увеличении  $n$  от I до 6 для ТР составляет лишь двадцать раз, в то время как для ХТ с теми же ФОИ наблюдается возрастание на три порядка. Во-вторых, зависимость  $\log k_i$  от  $n$  в промежутке  $n = 1-6$  для ТР не описывается прямой линией, как в случае ХТ. Если через экспериментальные точки для соединений с  $n = 1-4$  можно провести удовлетворительную прямую с наклоном, равным 0,40, то  $\log k_i$  для ФОИ с  $n = 5$  и 6 оказываются значительно ниже этой линии, так что при  $n = 4$  на графике  $\log k_i$  от  $n$  образуется излом, который характе-

ризует эту зависимость для всех трех рядов ФОИ (см. рисунок 3).

При этом важно отметить, что расстояние пятого углерода развернутого радикала от атома фосфора в реакционном центре ФОИ совпадает с соответствующим расстоянием между карбонильным углеродом реакционного центра и положительно заряженным атомом в боковой цепи специфических аминокислотных субстратов ТР, производных лизина и аргинина. Для иллюстрации этого приведены структуры этилового эфира N-ацетил-L-лизина (I) и соответствующего тиоэфира O-н-пентилметилфосфиновой кислоты (II).



Так как в настоящее время есть достаточное основание считать, что расстояние между реакционным центром и заряженной группировкой бокового остатка в специфических субстратах ТР соответствует расстоянию, отделяющему анионный центр от каталитического <sup>24,25</sup>, то можно предполагать, что пятый углерод алкоксильного радикала исследованных ФОИ при связывании с ферментом попадает в область анионного центра, которая отличается большей гидрофильностью из-за присутствия некоторого количества воды в этом участ-

ке гидрофобной щели.

Наличие такой "внутриглобулярной" воды в молекуле ХТ вблизи расположенных в глубине молекулы заряженных групп было обнаружено методом рентгеноструктурного анализа<sup>22</sup>. По мнению авторов<sup>22</sup> молекулы воды увеличивают локальную диэлектрическую проницаемость и способствуют делокализации заряда в большем эффективном объеме, тем самым стабилизируя строение таких участков.

Наиболее сопоставимые с нашими результатами литературные данные по антитрипсиновой активности ФОИ затрагивают два ряда соединений: *p*-нитрофениловые эфиры *O*-*n*-алкилметилфосфоновых и *S*-*n*-алкилметилфосфоновых кислот с изменением *n* от 1 до 5<sup>9,10</sup>. Оба ряда дают в координатах  $\log k_1$  от *n* разные зависимости с одной лишь общей чертой, что излом образуется при *n* = 3, что отличается от результатов настоящей работы.

Представляет интерес данные по антитрипсиновой активности ФОИ сопоставить с результатами исследования взаимодействия с активной поверхностью ТР его обратимых конкурентных ингибиторов, содержащих в одном конце углеводородной цепи положительно заряженный атом<sup>26,27,29</sup>. Если при рассмотрении фосфорорганических квазисубстратов фиксированным следует считать расположение атома фосфора в отношении атакующей гидроксильной группы остатка Ser-183<sup>+</sup>, то для указанных обратимых ингибиторов фиксированным предполагается их положительно заряженный атом в анионном центре фермента. Таким образом, эти реагенты, в отличие от ФОИ, позволяют "прощупать" протяженность гидрофобной щели, начиная с ее анионного конца в направлении каталитического центра.

Для иллюстрации на рисунке 4 приведены отрицательные логарифмы констант диссоциации фермент-ингибиторного комплекса в зависимости от *n* для *i*-*n*-алкиламинов,  $n\text{-C}_{n-1}\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$  (при pH=6,6)<sup>26,27,29</sup>. Согласно интерпретации Хартмана и др.<sup>30</sup>

<sup>+</sup> Нумерация аминокислотных остатков по<sup>28</sup>.

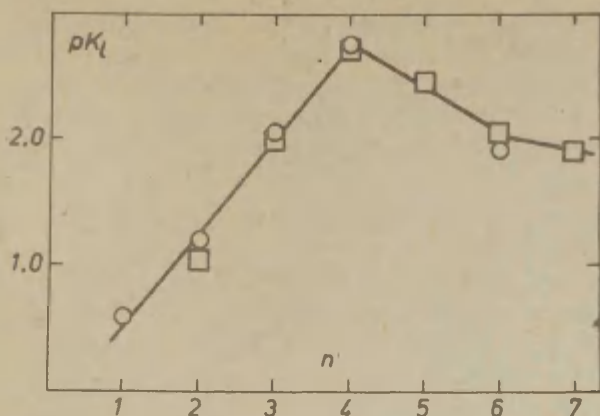


Рис.4. Эффективность ингибирования трипсина I-n-алкиламинами,  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$  (pH=6,6) в зависимости от n  
 o - данные из работ Инагами и др.<sup>26,27</sup>,  
 □ - данные из работы Гайдберг и др.<sup>29</sup>.

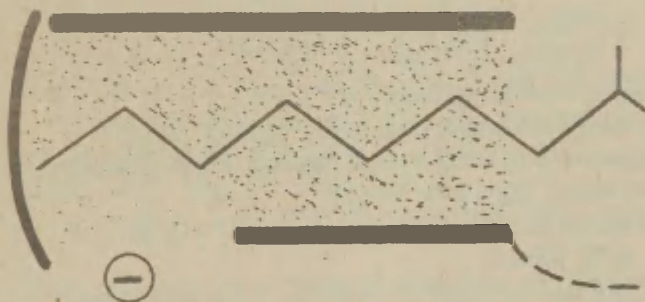


Рис.5. Схематическое изображение связывания нормального алкоксильного радикала в гидрофобной полости активного центра трипсина.

эти данные означают, что в гидрофобной щели связываются лишь первые четыре метиленовые группы, а последующие три находятся в гидрофильной полости каталитического центра. Перенесение этого вывода на производные лизина означает, что у этих субстратов  $\alpha$ -углеродный атом не связан в гидрофобной щели<sup>30</sup>.

Нетрудно видеть согласие между этим предположением и результатами настоящей работы, которые показывают, что длина алкоксильного радикала в *O*-*n*-алкилметилтиофосфонатах достигает первого критического значения при  $n = 4$ . Полученные данные о дальнейшем более медленном возрастании антитрипсиновой активности указанных ФОИ в промежутке  $n = 4-6$  и наличие максимума при  $n = 6$  позволяет уточнить модель гидрофобной полости трипсина, приведенной в работе<sup>30</sup>. Длина гидрофобной щели, по видимому, не ограничивается расстоянием между каталитическим и анионным центрами, а, как в случае ХТ<sup>16,18</sup>, соответствует длине шестичленной метиленовой цепи в алкоксильном радикале соединений  $(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)SX$ . Для анионной группировки в таком случае можно предполагать "боковое" положение (см.рис.5).

#### Л и т е р а т у р а

1. F.Sanger, Proc.Chem.Soc. 76 (1963)
2. B.A.Kilby, G.Youatt, Biochem.J. 57, 303 (1954)
3. L.A.Mounter, K.D.Tuck, H.C.Alexander, L.II, L.T.H.Dien, J.Biol.Chem. 226, 873 (1957)
4. L.A.Mounter, M.E.Mounter, B.A.Shipley, J.Biol.Chem. 238, 1979 (1963)
5. E.L.Becker, T.R.Fukuto, B.Boone, D.C.Canham, E.Boger, Biochemistry 2, 72 (1953)
6. B.J.Boone, E.L.Becker, D.H.Canham, Biochim.Biophys.Acta 85, 441 (1964)
7. E.L.Becker, Biochim.Biophys.Acta 147, 289 (1967)
8. A.J.J.Ooms, Ph.D.Thesis, University of Leyden (1961)
9. A.J.J.Ooms, C.van Dijk, Biochem.Pharmacol. 15, 1361 (1966)

10. H.L. Boter, A.J.J. Ooms, *Biochem. Pharmacol.* 16, 1563 (1967)
11. A.A. Аавиксаар, И.Г. Нылвак, В.А. Пальм, Этот сборник, т. 5, вып. 4 (18), 1053 (1968)
12. В. Keil, *Pure Appl. Chem.* 17, 403 (1968)
13. H.P. Kasser, K.J. Laidler, *Can. J. Chem.* 47, 4031 (1968)
14. T.A. Steitz, R. Henderson, D.M. Blow, *J. Mol. Biol.* 46, 337 (1969)
15. М.И. Кабачник, А.А. Абдувахабов, И.И. Агабекова, А.П. Бресткин, Р.И. Волкова, Н.Н. Годовиков, Е.И. Годына, С.С. Михайлов, М.Я. Михельсон, В.И. Розенгарт, Е.В. Розенгарт, Р.В. Ситкевич, *Успехи химии* 39, 1050 (1970)
16. А.А. Аавиксаар, Е.В. Розенгарт, Этот сборник, т. 4, вып. I (II), 46 (1967)
17. А.А. Аавиксаар, Х.Э. Арукаеву, Е.В. Розенгарт, Этот сборник, т. 4, вып. 4 (14), 920 (1967)
18. А.А. Аавиксаар, Е.В. Розенгарт, П.Ф. Сикк, Р.А. Хербст, Этот сборник, т. 5, вып. 4 (18), 1059 (1968)
19. Я.П. Парис, А.А. Аавиксаар, А.А. Абдувахабов, П.Ф. Сикк, Этот сборник, т. 7, вып. 4 (26), 997 (1970)
20. П.Ф. Сикк, А.А. Аавиксаар, Н.Н. Годовиков, Н.А. Морозова, В.А. Пальм, Этот сборник, т. 7, вып. 4 (26), 986 (1970)
21. C. Hansch, E. Coats, *J. Pharmaceutical Sci.* 59, 731 (1970)
22. J.J. Birkoft, D.M. Blow, *J. Mol. Biol.* 68, 187 (1972)
23. R.M. Stroud, L.M. Kay, R.E. Dickerson, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* XXXVI, 125 (1971)
24. M. Mares-Guia, E. Shaw, W. Cohen, *J. Biol. Chem.* 242, 5777 (1967)
25. J.H. Seely, N.L. Benoiton, *Canad. J. Biochem.* 48, 1122 (1970)
26. T. Inagami, *J. Biol. Chem.* 239, 787 (1964)
27. T. Inagami, S.S. York, *Biochemistry* 7, 4045 (1968)
28. В.В. Мосолов, Протеолитические ферменты, Наука 1971, стр. 38
29. J. Heidberg, E. Holler, H. Hartmann, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 71, 19 (1967)
30. H. Hartmann, E. Holler, *Eur. J. Biochem.* 16, 80 (1970)

Interaction of Organophosphorus Compounds with  
Trypsin. I. Antitrypsin Activity of O-Alkyl-  
methylphosphonic Acid Thioesters

V.N. Fedoseyev, A.A. Aaviksaar, A.A. Abduvakhobov<sup>✉</sup>)

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R., U.S.S.R.

Received August 17, 1973

S u m m a r y

The biomolecular rate constants of the phosphorylation of bovine trypsin by the organophosphorus thioesters of the general formula  $(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)SX$ , where  $n=1-5$  at  $X=C_4H_9$ ,  $n=1-6$  at  $X=C_2H_4SC_2H_5$  and  $n=1-8$  at  $X=C_4H_9S^+(CH_3)C_2H_5$ , were determined at  $25.0^\circ C$  and  $pH=7.70$  in  $0.066 M$  Na-veronal-HCl buffer which contained  $0.034 CaCl_2$  and  $0.34 KCl$  (the total ionic strength,  $\mu=0.5$ ). It was shown that the antitrypsin activity of the compounds increased significantly by the increase of the length of the normal alkoxy chain in their phosphonyl part. From the data we have drawn the conclusion that the alkoxy chain interacts with the trypsin active site hydrophobic slit which is analogous to the hydrophobic pocket in the chymotrypsin active surface  $\beta_2$ -area. The details of the structure of the trypsin slit have been discussed.

---

✉) Chemistry Department, Tashkent State University,  
Tashkent, Uzbek S.S.R.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА  
ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ *p*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫУШ Влияние концентрации электролита на скорость  
гидролиза *p*- и *m*-COO<sup>-</sup>-фенилтозилатов  
при различных температурах в воде

В.М.Нуммерт (Маремяэ), М.К.Уудам

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР.

Поступило 20 августа 1973 г.

Исследована кинетика щелочного гидролиза *p*- и *m*-COO<sup>-</sup>-фенилтозилата в зависимости от концентрации электролита при 40, 50, 60, 75 и 85°C. При больших концентрациях электролита константа скорости достигает некоторого предельного значения. Приведены наклоны  $\varphi$  зависимости  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$ , значения констант скорости  $k^{\circ}$ , экстраполированные к нулевой концентрации электролита, а также предельные величины  $k_{\infty}$  при больших концентрациях электролита.

Найдено, что величина

$$\Delta \lg k = \lg k_{\infty} - \lg k^{\circ}$$

как для *p*-, так и *m*-COO<sup>-</sup>-фенилтозилата близка к значению, вычисленному исходя из модели нейтрализации электростатической составляющей противоионом, в ионной паре.

Исходя из  $k^{\circ}$  и  $k_{\infty}$  вычислены соответствующие значения постоянных  $\sigma^{\circ}$  и  $\sigma_{\infty}^{\circ}$

В предыдущих работах нами приведены данные о влиянии добавок электролита на кинетику щелочного гидролиза *o*-, *m*- и *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> - и *o*-, *m*- и *p*-O<sup>-</sup>-фенилтозилатов<sup>1,2</sup>, *m*- и *p*-

$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  - и м- и п- $\text{O}^-$ -фенилбензоатов<sup>3</sup>, а также  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -замещенных алкилбензоатов<sup>4</sup>. Найдено, что для описания влияния добавок электролита на кинетику указанных соединений предельное уравнение Дебая-Гюккеля в общем случае неприменимо даже при малых концентрациях электролита. При больших концентрациях электролита достигается некоторое предельное значение  $k_\infty$

В работе<sup>5</sup> была обоснована точка зрения, согласно которой зависимость от концентрации электролита константы скорости реакции с участием реагента с заряженными заместителями определяется главным образом ионной агрегацией. Согласно<sup>5</sup> предельная величина солевого эффекта  $\Delta \lg k_\infty$  дается выражением

$$\Delta \lg k_\infty = \lg k_\infty - \lg k^\circ \quad (1)$$

Принимая некоторые упрощающие предположения<sup>5</sup>

$$\Delta \lg k_\infty = \frac{z_1 z_2 e^2}{2,3 \epsilon k T r} \quad (2)$$

- $k_\infty$  - предельная константа скорости для бесконечно большой концентрации электролита;
- $k^\circ$  - значение константы скорости, экстраполированное к нулевой концентрации электролита;
- $z_1$  - ионный заряд заместителя;
- $z_2$  - ионный заряд реакционного центра в активированном состоянии;
- $e$  - элементарный заряд;
- $\epsilon$  - макроскопическая диэлектрическая постоянная среды;
- $k$  - постоянная Больцмана;
- $T$  - абсолютная температура;
- $r$  - расстояние между заряженным заместителем и зарядом реакционного центра в активированном состоянии (в Å).

Обозначим  $\frac{e^2}{2,3 \epsilon k T} = Q$ .

Для водной среды при 25°C

$$Q = 3.06 \text{ и } \Delta \lg k_\infty = 3.06 \frac{z_1 z_2}{r}$$

В случае всех исследованных нами эфирсв с положительно заряженными заместителями, уравнение (2) соблюдается достаточно точно. Однако, в случае  $O^-$ -заместителей наблюдаются несколько большие отклонения. В связи с этим представляет интерес проверить применимость уравнения (2) в случае  $COO^-$ -заместителей.

### Экспериментальная часть

п- и м- $COOH$ -фенилтозилаты были получены в водном растворе щелочи, исходя из п-толуолсульфохлорида и соответствующей гидроксibenзойной кислоты. Смесь нагревали на водяной бане в течение 15-20 минут, пока весь осадок не растворялся. Полученный прозрачный раствор подкисляли и выделившиеся кристаллы отфильтровали и перекристаллизовывали из смеси этилового спирта и воды (2 : 1) до постоянной температуры плавления.

п- $COOH$ -фенилтозилат: т.пл. 173-174°C (168-170°C<sup>6</sup>); Найдено % : С 57.30, 57.21; Н 4.36, 4.15; Вычислено % : С 57.52; Н 4.12.

м- $COOH$ -фенилтозилат: т.пл. 164-166°C (162°C<sup>6</sup>); Найдено % : С 57.59; 57.72; Н 4.30, 4.18; Вычислено % : С 57.52; Н 4.12.

Кинетические измерения проводились на спектрофотометре СФ-4 по методике, описанной ранее<sup>7,2</sup>. Скорость щелочного гидролиза исследовалась в псевдомономолекулярных условиях (20-кратный или больший избыток щелочи) при различных температурах и концентрациях  $NaOH$  и добавок  $NaCl$  в воде. Интервалы концентрации  $NaOH$ , при которых проводились измерения кинетики и условия спектрофотометрирования приведены в таблице I.

Значения псевдомономолекулярных констант  $k_1$  скорости определялись из наклона прямых в координатах  $2,31g \frac{D_{\infty} - D_0}{D_0 - D_t}$

- время по методу наименьших квадратов.

Таблица I

Интервалы концентрации NaOH, при которых проводились измерения кинетики и условия спектрофотометрирования

Заместитель x в фенольном ядре	Темпе- ратура	Интервал концен- траций NaOH моль/л	Рабоче чая длина волны, нм	$\epsilon^*$	$\Delta\epsilon^{**}$
4-COO <sup>-</sup>	40.0	1.078-1.600	280	0	20 500
	50.0	0.0144-0.538			
	60.0	0.0109-0.320			
	75.0	0.0117-0.114			
	85.0	0.00812-0.218			
3-COO <sup>-</sup>	40.0	0.468	310	0	14 000
	50.0	0.0400-0.585			
	60.0	0.0182-0.234			
	75.0	0.0117-0.0234			
	85.0	0.0081-0.0911			

\* Исходные значения молярного коэффициента погашения тозилата.

\*\* Изменения молярного коэффициента погашения в ходе реакции.

Бимолекулярные константы скорости  $k$  вычислялись путем деления  $k_1$  на концентрации щелочи.

На рисунках 1 и 2 приведены зависимости  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  для  $\bar{p}$ - и  $m$ -COO<sup>-</sup>-фенилтозилата при различных температурах\*

\* Использование  $\sqrt{\mu}$  в качестве абсциссы носит чисто условный характер и мы не придаем выбору именно этой координаты какого-либо физического содержания.

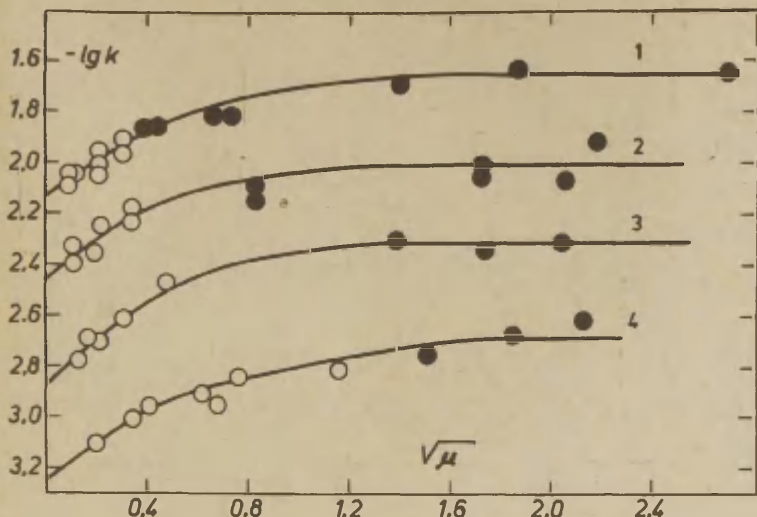


Рис. 1. Зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  для  $p\text{-COO}^-$ -  
-фенилтозилата

1.  $85^\circ\text{C}$ , 2.  $75^\circ\text{C}$ , 3.  $60^\circ\text{C}$ , 4.  $50^\circ\text{C}$

○ - без добавки  $\text{NaCl}$

● - с добавкой  $\text{NaCl}$

В таблице 2 приведены величины  $k^\circ$ , полученные путем экстраполяции в указанных координатах к нулевой концентрации электролита ( $\sqrt{\mu} = 0$ ). Там же приведены значения наклона  $\varphi$  зависимости  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$ , предельные значения  $k$  при больших концентрациях электролита и соответствующие значения активационных параметров  $E^\circ$ ,  $E_\infty$  и  $\lg A^\circ$  и  $\lg A$ .

В таблице 3 указаны интервалы  $\sqrt{\mu}$ , которые использовались при вычислении значений  $k^\circ$ ,  $k_\infty$  и  $\varphi$ .

На рисунке 3 приведены зависимости  $\lg k^\circ$  и  $\lg k_\infty$  от  $1/T$  для  $p$ - и  $m\text{-COO}^-$ -фенилтозилатов.

Таблица 2

Величины  $k^0, k_{\infty}, \psi$ , энергии активации  $E^0, E$  и  $lgA^0$  и  $lgA_{\infty}$

Заместитель X в фенильном кольце	Темпе- ратура	$k^0$	$k_{\infty}$	$\psi$ *	$E^0$	$E_{\infty}$	$lgA^0$	$lgA_{\infty}$
4-COO <sup>-</sup>	40.0	-	$1.24(\pm 0.04) 10^{-3}$	-	-	-	-	-
	50.0	$8.20(\pm 0.10) 10^{-4}$	$2.55(\pm 0.05) 10^{-3}$	$1.54 \pm 0.20$	-	-	-	-
	60.0	$1.75(\pm 0.05) 10^{-3}$	$5.79(\pm 0.11) 10^{-3}$	$1.21 \pm 0.02$	-	-	-	-
	75.0	$4.94(\pm 0.05) 10^{-3}$	$1.59(\pm 0.04) 10^{-2}$	$1.44 \pm 0.65$	-	-	-	-
	85.0	$1.08(\pm 0.10) 10^{-2}$	$3.32(\pm 0.22) 10^{-2}$	$1.18 \pm 0.40$	$16610 \pm 447$	$16190 \pm 225$	$8.15 \pm 0.298$	$8.38 \pm 0.15$
3-COO <sup>-</sup>	40.0	-	$8.15(\pm 0.89) 10^{-4}$	-	-	-	-	-
	50.0	$5.90(\pm 0.08) 10^{-4}$	$2.13(\pm 0.56) 10^{-3}$	$0.69 \pm 0.10$	-	-	-	-
	60.0	$1.39(\pm 0.12) 10^{-3}$	$4.85(\pm 0.13) 10^{-3}$	$0.80 \pm 0.31$	-	-	-	-
	75.0	$3.62(\pm 0.50) 10^{-3}$	$1.03(\pm 0.90) 10^{-2}$	$0.71 \pm 0.32$	-	-	-	-
	85.0	$7.65(\pm 0.40) 10^{-3}$	$2.24(\pm 0.08) 10^{-2}$	$0.60 \pm 0.17$	$16319 \pm 421$	$15647 \pm 753$	$7.82 \pm 0.27$	$7.89 \pm 0.49$

898

\*Наклон зависимости  $lgk$  от  $\sqrt{\mu}$ , вычисленный методом наименьших квадратов, для промежутка  $\sqrt{\mu}$ , указанного в таблице 3.

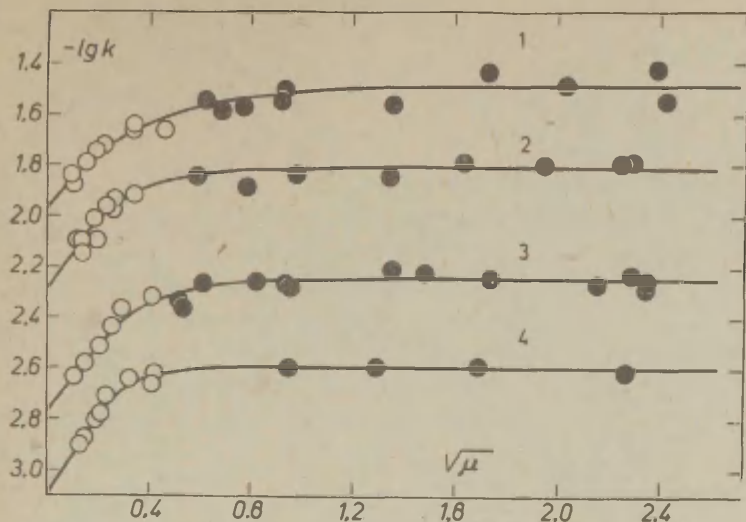


Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  для  $m\text{-COO}^-$ -фенилтозилата  
 1.  $85^\circ\text{C}$ , 2.  $75^\circ\text{C}$ , 3.  $60^\circ\text{C}$ , 4.  $50^\circ\text{C}$ .  
 ○ — без добавки  $\text{NaCl}$   
 ● — с добавкой  $\text{NaCl}$

Таблица 3

Интервалы  $\sqrt{\mu}$ , использованные для вычисления  $k^\circ$ ,  $\varphi$  и  $k_{\text{CO}}$

Заместитель в фенильном кольце	Температура $^\circ\text{C}$	$\varphi$ и $k^\circ$	$k_{\text{CO}}$
$p\text{-COO}^-$	40.0	—	$1.27 < \sqrt{\mu} < 1.84$
	50.0	$0 < \sqrt{\mu} < 0.23$	$1.0 < \sqrt{\mu} < 2.4$
	60.0	$0 < \sqrt{\mu} < 0.23$	$1.0 < \sqrt{\mu} < 2.4$
	75.0	$0 < \sqrt{\mu} < 0.23$	$1.0 < \sqrt{\mu} < 2.4$
	85.0	$0 < \sqrt{\mu} < 0.20$	$1.0 < \sqrt{\mu} < 2.4$
$m\text{-COO}^-$	40.0	—	$1.50 < \sqrt{\mu} < 2.10$
	50.0	$0 < \sqrt{\mu} < 0.41$	$1.50 < \sqrt{\mu} < 2.20$
	60.0	$0 < \sqrt{\mu} < 0.30$	$1.40 < \sqrt{\mu} < 2.10$
	75.0	$0 < \sqrt{\mu} < 0.34$	$1.74 < \sqrt{\mu} < 2.20$
	85.0	$0 < \sqrt{\mu} < 0.30$	$1.40 < \sqrt{\mu} < 2.27$

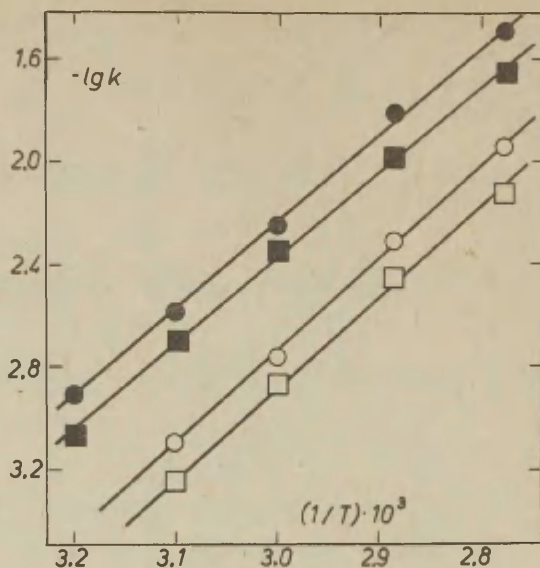


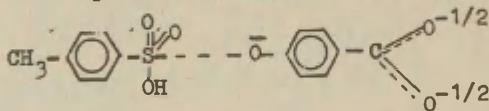
Рис. 3. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$

- и ●  $p\text{-COO}^-$ -фенилтозилат
- и ■  $m\text{-COO}^-$ -фенилтозилат
- и □ -  $k = k^\circ$
- и ■ -  $k = k^\infty$

### Обсуждение результатов

Для вычисления величины  $\Delta F_{el}^\ddagger = \frac{qZ_1 Z_2}{r}$  использо-

валась модель активированного состояния, основанный на предположении<sup>5</sup> о практически полном гетеролизе связи S-O:



Величины  $r$  для  $p$ - и  $m$ - $\text{COO}^-$ -фенилтозилатов вычислялись исходя из длин связей и валентных углов, приведенных в<sup>8</sup>

Электростатический член  $\Delta F_{el}^{\ddagger}$  вычислялся в виде суммы \*

$$\Delta F_{el}^{\ddagger} = 1/2 Q \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  — расстояния между первым или вторым из двух атомов кислорода в карбоксилатной группе, и феноксильным атомам кислорода, соответственно.

В таблице 4 приведены найденные значения  $\Delta \lg k_{\infty}$  и вычисленные величины  $\Delta F_{el}^{\ddagger}$ .

Из данных, приведенных в таблице 4 видно, что в случае как  $p$ - $COO^-$ , так и  $m$ - $COO^-$  — фенолтозилата соотношение

$$\Delta \lg k_{\infty} = \Delta F_{el}^{\ddagger}$$

соблюдается вполне удовлетворительно.

Таблица 4

Значения  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $\Delta \lg k_{\infty}$  и  $\Delta F_{el}^{\ddagger}$  для щелочного гидролиза  $p$ - $CH_3-C_6H_4-SO_2-O-C_6H_4-X$

$X$	Температура $^{\circ}C$	$r_1$ или $r_2$	$\Delta \lg k_{\infty}$	$\Delta F_{el}^{\ddagger}$ *
$p$ - $COO^-$	50.0	6.4	0.49	0.50
	60.0	6.4	0.52	0.51
	75.0	6.4	0.51	0.51
	85.0	6.4	0.49	0.52
$m$ - $COO^-$	50.0	6.00; 4.95	0.56	0.59
	60.0	6.00, 4.95	0.55	0.59
	75.0	6.00; 4.95	0.45	0.60
	85.0	6.00; 4.95	0.47	0.61

\*При 85, 75, 60 и 50 $^{\circ}C$  значения постоянной разны 3.33, 3.28, 3.23 и 3.21, соответственно.

Следует отметить, что учет Ван-дер-Ваальсовых радиусов при нахождении величин  $r_1$  и  $r_2$  не привел к более точному совпадению значений  $\Delta \lg k_{\infty}$  и  $\Delta F_{el}^{\ddagger}$ .

В таблице 5 приведены константы  $\delta^\circ$ , найденные исходя из величин  $k^\circ$ ,  $\sigma_{\text{corr}}^\circ$ , вычисленные согласно формуле:

$$\sigma_{\text{corr}}^\circ = \frac{(\lg k^\circ + \Delta F_{\text{el}}^\ddagger) - \lg k^\circ}{\rho}$$

а также  $\sigma_\omega^\circ$ , найденные исходя из  $k_\omega$ .

Таблица 5  
Величины  $\delta^\circ$ ,  $\sigma_{\text{corr}}^\circ$  и  $\sigma_\omega^\circ$  для 4-и 3-СОО<sup>-</sup>-фенилов

Заместитель X в фенильном кольце	Темпера- тура °C	$\rho^{7,9}$	$-\lg k_o^{7,9}$	$\delta^\circ$	$\sigma_{\text{corr}}^\circ$	$\sigma_\omega^\circ$
4-СОО <sup>-</sup>	40.0	I.726	3.279	-	-	0.214
	50.0	I.715	2.940	-0.067	0.205	0.204
	60.0	I.69	2.620	-0.141	0.230	0.225
	75.0	I.50	2.080	-0.150	0.190	0.186
	85.0	I.44	1.782	-0.128	0.241	0.208
				ср=-0.122	0.217	0.207
3-СОО <sup>-</sup>	40.0	I.726	3.279	-	-	0.110
	50.0	I.715	2.940	-0.169	0.175	0.157
	60.0	I.69	2.620	-0.139	0.214	0.184
	75.0	I.50	2.080	-0.241	0.158	0.067
	85.0	I.44	1.782	-0.232	0.196	0.090
				ср=-0.195	0.186	0.122

#### Л и т е р а т у р а

1. В.М.Маремяэ, Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Реакц.способ. орг.соед. 8, 127(1971).
2. В.М.Маремяэ, В.А.Пальм, Реакц. способ. орг. соед. 8, 591 (1971).
3. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремяэ), В.А.Пальм, Реакц.способ. орг. соед. 9, 697(1972).
4. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремяэ), В.А.Пальм, Реакц.способ. орг. соед. 9, 871(1972).

5. В.А.Пальм, Т.О.Писса, В.М.Нуммерт, М.М.Карельсон, —  
И.А.Коппель, Реакц. способ. орг. соед. 10, 223 (1973)
6. Ч. Сьютер, Химия органических соединений серы, ч. П,  
ИЛ. М., 1951.
7. В.М.Маремяз, В.А.Пальм, Реакц. способ. орг. соед. 1,  
85 (1964)
8. Справочник химика I, Госхимиздат 1963
9. В.М.Маремяз, В.А.Пальм, Реакц. способ. орг. соед. 2,  
209 (1965)

Investigation of Kinetics of Alkaline Hydrolysis of Substituted Phenyl p-Toluene Sulfonates

VIII. Influence of Ionic Strength on Alkaline Hydrolysis Rates of p- and m-COO<sup>-</sup> - Phenyl p-Toluene Sulfonates in Water at Different Temperatures

V.M. Nummert (Maremäe), M.K. Uudam

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received August 20, 1973

S u m m a r y

The rates of the alkaline hydrolysis of p- and m-COO<sup>-</sup> - substituted phenyl tosylates in an aqueous solution of varying concentrations of electrolyte at 40, 50, 60, 75 and 85°C have been measured spectrophotometrically, as described previously.<sup>2,7</sup> Variation of the log k values for p- and m-COO<sup>-</sup> - phenyl p-toluene sulfonates with the  $\sqrt{\mu}$  values at different temperatures are represented by the curves in Figs. 1 and 2. The values of  $k^0$  for pure water, obtained by extrapolation of k to  $\mu = 0$ ,  $k_{\infty}$  for "plateau" and the slopes of the plots of log k versus  $\sqrt{\mu}$  for low ionic strengths are given in Table 2. The values obtained

$$\Delta \log k_{\infty} = \log k_{\infty} - \log k^0$$

were shown to be in accord with the equation

$$\Delta \log k_{\infty} = \Delta F_{e1}^{\pm} = \frac{\sum \nu_i z_i^2}{r}$$

for both p- and m-COO<sup>-</sup> - phenyl p-toluene sulfonates.

The values of  $\zeta^0$ ,  $\zeta_{\infty}^0$ , and  $\zeta_{\text{corr}}^0$  from  $\log k^0$ ,  $\log k_{\infty}$ , and  $\log k^0 + \Delta F_{e1}^{\pm}$ , respectively, were found (Table 5).

The values  $\zeta_{\infty}^0 \approx \zeta_{\text{corr}}^0$ , i.e.  $\zeta^0$  for "plateau" is nearly  $\zeta^0$  constant without the electrostatic component.

Цена I руб.