



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ VIII VOL.

Вып. 4(30) ISSUE

Декабрь 1971 December

ТАРТУ ★ TARTU

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ VIII VOL.

ВЫП. 4(30) ISSUE

Декабрь 1971 December

ТАРТУ ★ ТАРТУ

РЕАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том VII

Вып. 4(30)

Декабрь 1971

На русском и английском языках

Тартуский государственный университет

СССР, г. Тарту, ул. Дзержинского, 18

Ротапрент ТГУ 1972. Подписано к печати 10/II-1972 г.

Печ. листов 17,0 (условных 15,81). Учетно-издат. л.

12,36. Тираж 800. Бумага 30x42.1/4.

МВ 01458. Зава? в 204.

Цена 1 руб.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

I. Эффекты строения

- Б.А. Трофимов, Г.А. Калабин, О.Н. Вылегжанин, Электрофильное присоединение к оксисетиленам. X. Корреляционные соотношения между параметрами строения и спектров ПМР оксисетиленов. 943
- С.М. Шейн, П.П. Родионов, Нуклеофильное замещение в полифторароматическом ряду. У. Количественная оценка влияния заместителей на реакционную способность замещенных пентафторбензолов в реакциях с пиперидином. 959
- Я.Л. Ярв, А.А. Аавиксаар, Исследование кинетики щелочного гидролиза тиоэфиров О-алкилметилфосфоновых кислот. I. Спектрофотометрический метод измерения. 965
- Б.А. Трофимов, Г.А. Калабин, О.Н. Вылегжанин, Электрофильное присоединение к оксисетиленам. XI. Появление специфического взаимодействия виниловых эфиров с бензолом в спектрах ПМР. Влияние строения и температуры. 981
- Е.В. Титов, В.И. Рыбаченко, Л.М. Капкан, А.Ю. Червинский, Изучение связи между некоторыми параметрами ИК и ЯМР спектров и характеристиками реакционной способности бензиламинов. 997
- С.В. Богатков, Л.А. Кундрицкова, Л.В. Пономаренко, Е.М. Черкасова, Гидролиз сложных эфиров с переменной спиртовой частью. II05
- Р.И. Кругликова, С.В. Богатков, Л.Н. Жесткова, Л.А. Кундрицкова, Б.К. Берестевич, Б.В. Унковский, Щелочный гидролиз бензоатов δ -замещенных пропаргиловых спиртов. 1015

- М.П. Носкова, Ж.В. Белицкая, И.Л. Багал, Б.А. Порай-Кошиц, Полярография ароматических диазосоединений I. Влияние заместителей на одноэлектронное восстановление солей диазония. . . I025
- Ж.В. Белицкая, Н.В. Плакидина, И.Л. Багал, Реакционная способность ароматических диазосоединений. II. Кинетика азосочетания орто-замещенных солей диазония с 2-нафтол-3,6-дисульфокислотой. I035
- Б.А. Трофимов, Н.И. Шергина, С.Е. Коростова, Э.И. Косицына, О.Н. Вылегжанин, Н.А. Недоля, М.Г. Воронков, Относительная основность и строение простых эфиров. Корреляционный анализ. I047
- Л.А. Перельман, А.Ф. Попов, Л.М. Литвиненко, Л.И. Ворошилова, Исследование кинетики взаимодействия эфиров бромуксусной кислоты с ароматическими аминами. I063
- Р.Р. Костиков, А.П. Молчанов, К.А. Оглоблин, И.А. Дьяконов, Реакции карбенов с сопряженными ди- и полиеновыми соединениями. У. Относительные скорости реакции дихлоркарбена с 2-арил-1,3-бутадиенами. I079
- Р.Р. Костиков, Н.П. Бобко, И.А. Дьяконов, И.А. Фаворская, О передаче электронных влияний через трехчленный цикл. II. Константы ионизации 2,2-диарилциклопропанкарбоновых кислот и константы скорости взаимодействия их с дифенилдиазометаном. I067
- В.П. Милешкевич, Н.Ф. Новикова, А.В. Карлин, Электронные эффекты заместителей в молекулах органикремнийгидридов по данным ИКС. . I093

II. Механизмы реакций

- Л.М. Литвиненко, А.И. Кириченко, А.С. Савченко, Л.Я. Галушко, Кинетика ацилирования ариламинов некоторыми эфирами карбоновых кислот в присутствии третичных аминов. II01
- В.Н. Сапунов, Э.Ф. Селютина, В.П. Бельшков, Н.Н. Лебедев, Реакции гидроперекисей. I. Термическое разложение гидроперекиси этилбензола. III5
- А.М. Шейфер, Об одном алгоритме построения скелетных схем реакций. II21

III. Эффекты среды

- М.Э.-Э. Тамме, Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Основность некоторых анилидов хлоруксусной кислоты в водных растворах серной кислоты. II31
- Ю. Коппель, Я. Лойт, М. Луук, А. Туулметс, Влияние растворителя на реакцию Гриньяра IX. Смеси этилового эфира с n-гептаном и дихлорметаном. II55
- Т.К. Родима, Ю.Л. Халдна, В.А. Пальм, Уточненные значения функции кислотности N_M для водных растворов серной кислоты. II65
- Т.К. Родима, Ю.Л. Халдна, В.А. Пальм, Физический смысл функций кислотности N_M и N_R II89
- Х.И. Куура, М.Э.-Э. Тамме, Ю.Л. Халдна, Кондуктометрический метод исследования протонизации электронейтральных органических оснований VII ацетанилид и n-метилацетанилид. I201

C O N T E N T S

pp.

I. Structural Effects

(Summaries)

B.A. T r o f i m o v, G.A. K a l a b i n, O.N. V y - l e g j a n i n, Electrophilic Addition to Organoxy- ethylenes. X. Some Correlations between PMR and Struc- ture Parameters of Organoxyethylenes	956
S.M.S h e i n, P.P. R o d i o n o v, Nucleophilic Substitution in Polyfluoro-Aromatic Series. V. Quali- tative Evaluation of Substituent Influence on Reacti- vity of Substituted Pentafluorobenzenes in Reactions with Piperidine	964
J.L. J ä r v, A.A. A a v i k s a a r, Kinetics of Al- kaline Hydrolysis of O-Alkyl-Methylphosphonic Acid Thioesters. I. Spectrophotometric Method of Investi- gation	980
B.A. T r o f i m o v, N.I. K a l a b i n, O.N. V y - l e g j a n i n, Electrophilic Addition to Organo- xyethylenes. XI. PMR Evidences for Vinyl Ethers Inter- action with Benzene. Effects of Structure and Temper- ature	995
E.V. T i t o v, V.I. R y b a t c h e n k o, L.M. K a p - k a n, A.Y. C h e r v i n s k y, The Study of the Re- lation between Some Parameters of the IR and NMR Spectra and Reactivity Characteristics of Benzylamines	1004
S.V. B o g a t k o v, L.A. K u n d r y u t s k o v a, L.V. P o n o m a r e n k o, E.M. C h e r k a s s o v a, Hydrolysis of Esters with Variable Alcohol Group	1014
R.I. K r u g l i k o v a, S.V. B o g a t k o v, L.N. Z h e s t k o v a, L.A. K u n d r y u t s k o v a, B.K. B e r e s t e v i c h, B.V. U n k o v s k y, Alkaline Hydrolysis of Benzoates of γ -Substituted Propargyl Alcohols	1024
M.P. N o s k o v a, Zh.V. B e l i t s k a y a, I.L.	

- B a g a l, B.A.P o r a i - K o s h i t s, Polarography of Aromatic Diazo Compounds. I. Substituent Effects on One-Electron Reduction of Diazonium Salts . 1033
- Zh.V. B e l i t s k a y a, M.V. P l a k i d i n a, I.L. B a g a l, Reactivity of Aromatic Diazo Compounds. II. Kinetics of Azo Coupling of ortho-Substituted Diazonium Salts with 2-Naphtol-3,6-disulphonic Acid 1046
- B.A. T r o f i m o v, N.I. S h e r g i n a, S.E. K o r o s t o v a, E.I. K o s i t s y n a, O.N. V y l e g j a n i n, N.A. N e d o l y a, M.G. V o r o n k o v, Relative Basicity and Structure of Ethers. Correlation Analysis 1060
- L.A. P e r e l m a n, A.F. P o p o v, L.M. L i t v i n e n k o, L.I. V o r o s h i l o v a, Kinetic Study of the Interaction of Esters of Bromo-Acetic Acid with Aromatic Amines 1078
- R.R. K o s t i k o v, A.P. M o l c h a n o v, K.A. O g l o b l i n, I.A. D y a k o n o v, The Reaction of Carbene with Conjugated Di- and Polyenic Compounds. V. The Relative Rates of Dichlorocarbene Addition to 2-Aryl-1,3-butadiene..... 1086
- R.R. K o s t i k o v, N.P. B o b k o, I.A. D y a k o n o v, I.A. F a v o r s k a y a, Transmission of Electronic Effects through Three-Membered Ring. II. The Ionization Constants of α,α -Diarylcyclopropanecarboxylic Acids and Rate Constants of Their Reactions with Diphenyldiazomethane 1092
- V.P. M i l e s h k e v i c h, N.F. N o v i k o v a, A.V. K a r l i n, IR-Spectra and Electronic Effects of Substituents in Organylsiliconhydride Molecules.... 1100

II. Reaction Mechanisms

- L.M. L i t v i n e n k o, A.S. S a v c h e n k o,

A.I. Kiritchenko, L.Ya. Galushko, Kinetics of Acylation of Aryl Amines with some Esters of Carboxylic Acids in Presence of Tertiary Amines 1114

V.N. Sapunov, E.F. Selyutina, V.P. Belyshkov, N.N. Lebedev, Reactions of Hydroperoxides. I. Thermal Decomposition of Hydroperoxide of Ethyl Benzene 1119

A.M. Shefter, On an Algorithm for Constructing Reaction Skeleton Schemes 1129

III. Solvent Effects

M. Tamme, Ü. Haldna, H. Kuura, Basicity of Monochloroacetanilide and Its 3-Methyl- and 3-Chloro-Derivatives..... 1153

J. Koppel, J. Loit, M. Luuk, A. Tuulmets, Effect of Solvent on Grignard Reaction. IX. Mixtures of Ethyl Ether with n-Heptane and Dichloromethane 1163

T. Rodima, Ü. Haldna, V. Palm, The Corrected Values of the H_M Acidity Function for Aqueous Sulphuric Acid 1187

T. Rodima, Ü. Haldna, V. Palm, An Interpretation for the H_M and H_R Acidity Functions.. 1199

H. Kuura, M. Tamme, Ü. Haldna, Basicity Studies of Organic Compounds by Conductometric Method. VII. Acetanilide and 3-Methylacetanilide 1206

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К ОРГАНОКСИЭТИЛЕНАМ.
 X. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ
 СТРОЕНИЯ И СПЕКТРОВ ПМР ОРГАНОКСИЭТИЛЕНОВ.

Б.А.Трофимов, Г.А.Калабин, О.Н.Вылегжанин

Иркутский институт органической химии СО АН СССР,
 Иркутск

Поступило 11 октября 1971 г.

Проанализированы зависимости констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) и химических сдвигов (ХС) винильных протонов $\text{CH}_2=\text{CNOX}$ (серия из 19 эфиров) от индукционных (σ^*), гиперконъюгационных (Δn) и стерических (E_s^0) постоянных заместителя X. Корреляционная связь между КССВ и строением радикала удовлетворительно описывается линейными уравнениями с σ^* и Δn в качестве аргументов (член, отвечающий чисто стерическому эффекту, незначим). Лучшая корреляция с σ^* и Δn найдена для геминальной КССВ, причем "гиперконъюгационный" вклад преобладает. Из найденных корреляционных соотношений для ХС только уравнение для α -протона статистически значимо.

Сравнение общих дисперсий функций с дисперсия-

ми, обусловленными только ошибкой эксперимента, показывает, что не все виды влияния радикала на параметры спектров учитываются использованным набором факторов-аргументов.

Поиск и анализ зависимостей между свойствами органических соединений в исходном состоянии, в частности, ЯМР-характеристиками, и их реакционной способностью и строением имеет смысл главным образом по двум причинам. Во-первых, для уяснения того, насколько широко и в какой степени соблюдаются ЛСЭ-соотношения для описания взаимного влияния атомов и структурных элементов молекулы вне реакции, т.е. относительно слабых внутри- и межмолекулярных взаимодействий, не сопровождающихся разрывом или образованием валентных связей. И во-вторых, достаточно точные соотношения такого рода, независимо от того, насколько в данный момент понятно их физическое содержание, оказывают нередко большую пользу практике, позволяя предсказывать реакционную способность исходя из свойств соединений в исходном состоянии, а в случае достаточно тесной связи — определять еще неизвестные константы неустойчивых заместителей.

Ранее¹ мы показали, что существует удовлетворительная линейная корреляция между реакционной способностью органических этиленов и некоторыми характеристиками их спектров ПМР. Как следовало из этих соотношений, активность виниловых эфиров в реакциях электрофильного присоединения находится в обратной зависимости от электронной плотности на β -углеродном атоме винильной группы. Поскольку атака электрофилом именно этого атома в лимитирующей стадии гидролиза и присоединения спиртов сейчас уже доказана вполне строго (см. предыдущие сообщения и ссылки в них), было сделано² заключение, что, хотя показатель гибридизации терминального углерода (гем. КССВ) и реакционная способность винильной группы пропорциональны, физически они не связаны между собой. Независимо от нас две группы японских исследователей в серии статей³⁻⁶ на ту же тему истолковали обратную зави-

самость между реакционной способностью виниловых эфиров и электронной плотностью у терминального углеродного атома, как безусловное опровержение представлений об определяющей скорости электрофильной атаки на двойную связь, видно, очная, что распределение зарядов в исходном состоянии всегда предопределяет направление атаки в лимитирующей стадии. Разумеется, в общем случае данный подход не является правильным, как и попытки приписывать корреляционным соотношениям причинно-следственную природу. К тому же в работах³⁻⁶ взаимосвязь параметров спектров ЯМР и строения анализировалась только графически в виде парных корреляций (использовались индукционные или стерические константы заместителей) без какой-либо статистической оценки достоверности полученных соотношений (не всегда линейных), что заметно снижает их ценность.

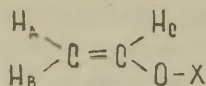
В этом сообщении мы подробно рассмотрим различные варианты множественной корреляции ПМР-характеристик органикоксиэтиленов с параметрами их строения, используя уточненные нами значения химических сдвигов (ХС) и констант спин-спинового взаимодействия (КССВ). В задачи работы входило выяснить следующее:

- 1) приводит ли учет других эффектов строения, кроме индукционного, к статистически значимому улучшению корреляций;
- 2) какой из эффектов вносит основной вклад в ту или иную корреляцию;
- 3) исчерпывает ли данный набор параметров связь ПМР-характеристик со строением.

Результаты

В таблицу I сведены измеренные нами значения химических сдвигов (δ) и КССВ (J) протонов винильной группы эфиров $CN_2=CHOX$. Там же помещено несколько значений КССВ из работы⁴, полученных в условиях, отличающихся от наших (0,5 М раствор в толуоле, 21.5⁰С). Хотя, как установлено нами, ароматический растворитель заметно и аномально влияет на спектры ПМР виниловых эфиров, но КССВ в отличие от химических сдвигов мало чувствительны к этому эффекту

Таблица I

Химические сдвиги и КССВ протонов винильной группы эфиров^{а)}

№№ ПП	X	ХС, м.д.				КССВ, гц		
		δ_A	δ_B	δ_C	$\delta_B - \delta_A$	$-J_{AB}$	J_{AC}	J_{BC}
I	CH ₃ ^{б)}	3,83	4,00	6,36	0,17	2,4	7,0	14,6
2	C ₂ H ₅	3,86	4,02	6,35	0,16	1,8	7,0	14,6
3	n-C ₃ H ₇ ^{в)}	3,84	4,03	6,38	0,19	1,7	6,9	14,5
4	i-C ₃ H ₇	3,88	4,09	6,15	0,21	1,3	6,8	14,1
5	n-C ₄ H ₉	3,87	4,04	6,38	0,17	1,8	7,0	14,2
6	i-C ₄ H ₉	3,85	4,01	6,36	0,16	1,7	7,0	14,2
7	t-C ₄ H ₉	3,88	4,24	6,31	0,36	0,4	6,3	13,8
8	C ₆ H ₅	-	-	-	-	1,4	6,0	13,8
9	C ₆ H ₁₁ ^{б)}	-	-	-	-	1,3	6,7	14,2
10	n-C ₆ H ₁₃ ^{б)}	-	-	-	-	1,7	6,9	14,6
11	C ₆ H ₅ CH ₂	-	-	-	-	1,9	6,5	13,8
12	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ^{б)}	-	-	-	-	1,3	6,5	13,8
13	CH=CH ₂ ^{г)}	4,21	4,51	6,38	0,30	1,7	6,4	14,0
14	(CH ₂) ₂ Cl	4,02	4,16	6,59	0,14	2,2	6,7	13,9
15	(CH ₂) ₂ Br	3,99	4,13	6,37	0,15	2,1	7,0	14,5
16	(CH ₂) ₂ OCH:CH ₂	3,95	4,11	6,40	0,16	2,2	7,1	14,4
17	CH ₂ OCH:CH ₂ ^{г)}	4,12	4,45	6,31	0,33	1,8	6,7	14,2
18	CH(CH ₃)OCH:CH ₂ ^{г)}	4,14	4,43	6,38	0,29	1,5	6,5	12,5
19	CH(C ₃ H ₇ -i)OCH:CH ₂ ^{г)}	4,13	4,48	6,38	0,35	1,5	6,6	13,8

а) Кроме особо оговоренных случаев, 0.05 М растворы в CCl₄ при 25°; спектрометр HA-100-Д, "Varian", США, 100 мгц; точность измерений ХС ±0,005 м.д., КССВ - ±0.1 гц.

б) Параметры спектров из 4. в) В C₆H₁₂, 0.05 М.

г) Параметры спектров из I.

и в пределах точности измерений ($\pm 0,1$ гц) не меняются с температурой^ж в интервале $-20 - +70^\circ\text{C}$.

Результаты обрабатывали методом наименьших квадратов по программе многопараметровой корреляции с помощью ЭВМ БЭСМ-4. Аргументами были индукционные (σ^*), гиперконъюгационные (Δn)^{жж} и стерические (E_s^0 Пальма) постоянные заместителя X. При корреляции КССВ брали две выборки: I- вся серия из 19 эфиров (табл. I), II- сокращенный набор без эфиров 8, 10, 13, 15-19, для которых либо возможны дополнительные эффекты сопряжения (винилфениловый и дивиниловый эфиры), либо не были известны точные значения стерических констант^{жжж}.

Наилучшая связь с параметрами строения найдена для геминальной КССВ (ур-ня I и 2 для выборок I и II соответственно).

$$J_{AB} = -2.43(0.13)/9.2 \cdot 10^{-4} / -0.50(0.11)/1.7 \cdot 10^{-3} / \sigma^* + 0.42(0.04)/2.9 \cdot 10^{-4} / \Delta n + 0.02(0.05)/1.7 \cdot 10^{-4} / E_s^0 \dots (1).$$

$$J_{AB} = -2.40(0.08)/2.0 \cdot 10^{-3} / -0.85(0.15)/1.13 \cdot 10^{-2} / \sigma^* + 0.31(0.05)/5.6 \cdot 10^{-4} / \Delta n - 0.18(0.09)/2.2 \cdot 10^{-3} / E_s^0 \dots (2).$$

В круглых скобках здесь и далее даны дисперсии коэффициентов, в квадратных - вклады в эти дисперсии, обусловленные ошибкой эксперимента. В качестве последних использовались дисперсии коэффициентов регрессии:

$$S_{bi} = \frac{\sum (b_{ij} - b_{0j})^2}{n-1}$$

^ж КССВ, как правило, уменьшаются по абсолютной величине на $0.1-0.2$ гц при переходе от CCl_4 или циклогексана к бензолу (см. следующее сообщение этой серии).

^{жж} $\Delta n = 3 - n_n + 0.4 n_c$, где n_n и n_c - соответственно числа C-H и C-C связей в λ -положении к атому кислорода в заместителе X.

^{жжж} Этим заместителям приспаны константы E_s^0 возможно более близких им по строению группировок, имеющихся в справочниках, например, для $(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ взята E_s^0 $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$, для $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ - E_s^0 $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ и т.п.

где b_{ij} - набор значений коэффициентов регрессии b_i , полученный путем расчета n корреляций с аргументами:

$b_{ij} = b_{0j} + b_{1j} \chi_j$, где χ_j - случайное число с математическим ожиданием 0 и дисперсией 1, b_i - ошибка экспериментального определения КССВ (± 0.1 гц). Дисперсии S_{b_i} рассчитывали из выборки $n = 6$.

Из таблицы 2, где приведены показатели качества всех исследованных вариантов корреляции КССВ с параметрами строения, видно, что J_{AB} связана в основном с гиперконъюгационным и индукционным параметрами. Коэффициент при E_s^0 по сути не значим, т.е. стерический член в ур-ниях 1 и 2 может быть опущен.

Достаточно большой набор и разнообразие использованных эфиров, сравнительно высокий коэффициент множественной корреляции и умеренная дисперсия позволяют полагать, что уравнение 1 может быть использовано для некоторых практических целей, например, для ориентировочной оценки констант G^* .

Виниловая КССВ (J_{AC}) определяется исследуемым набором постоянных менее полно. Коэффициенты множественной регрессии заметно ниже, чем для геминальной константы. При чем сокращение набора эфиров почти не улучшает корреляцию (табл. 2). Тем не менее относительная ошибка расчета коррелируемой функции заметно меньше, чем для J_{AB} (за счет большего абсолютного значения функции). Как и в случае геминальной константы, большую "нагрузку" несет параметр Δn . Стерический параметр E_s^0 не играет, по-видимому, никакой роли: χ по E_s^0 равен 0.070 для полной, 0.788 - для сокращенной выборок. Резкое улучшение во втором случае объясняется появлением сильной корреляционной связи между аргументами Δn и E_s^0 . Связь J_{AC} со строением винилового эфира лучше всего описывается регрессионным уравнением 3, полученным из выборки П:

$$J_{AC} = 7,14 (0,11)/2 \cdot 10^{-3} / - 0,56(0,19)/0,01 / G^* - 0,23(0,03)/1,6 \cdot 10^{-4} / \Delta n \dots (3).$$

Для транс- КССВ (J_{BC}) формально лучшим является уравнение 4 (получено из выборки П).

Таблица 2

Коэффициенты парной (γ) и множественной (R) корреляций КССВ с постоянными заместителями эфиров $\text{CH}_2=\text{CHOX}$ (табл. I) для всей серии (I) и выборки (II)

Функция	Набор аргументов а)	γ						R		S_0			
		G^*		Δn		E_s^0		I	II	I	II		
		I	II	I	II	I	II						
J_{AB}	O								0,953	0,990	0,13	0,08	
	P	-0,288	-0,615	0,895	0,958	-0,462	-0,807	0,985	0,978	0,16	0,11		
	Q							0,536	0,926		0,18		
	R							0,810	0,918		0,18		
J_{BC}	O									0,866	0,885	0,15	0,11
	P	-0,468	-0,141	-0,715	-0,731	0,076	0,788	0,854	0,900	0,16	0,14		
	Q							0,472	0,838	0,29	0,16		
	R							0,828	0,872	0,19	0,16		
J_{AC}	O									0,730	0,902	0,33	0,13
	P	-0,417	-0,324	-0,566	-0,608	0,406	0,779	0,699	0,883	0,36	0,15		
	Q							0,604	0,879	0,41	0,16		
	R							0,605	0,857	0,43	0,19		
$\sum J_i$	O									0,776	0,937	0,39	0,18
	P	-0,761	-0,920	-0,145	0,295	0,233	0,0106	0,766	0,929	0,40	0,18		
	Q							0,758	0,916	0,42	0,18		
	R							0,231	0,553	0,64	0,36		

а) O: G^* , Δn , E_s^0 ; P: G^* , Δn ; Q: G^* , E_s^0 ; R: Δn , E_s^0

$$J_{BC} = 14,57(0,13)/0,002/ - 0,88(0,26)/0,011/ \sigma^* - \\ - 0,12(0,09)/5,6 \cdot 10^{-4}/\Delta n + 0,24(0,15)/2,2 \cdot 10^{-3}/E_s^0 \dots (4).$$

Учитывая условие значимости коэффициентов регрессии по Стьюденту: $a_i > S_{a_i} t(\rho_0, \nu)$, где

a_i - коэффициент регрессии, S_{a_i} - его дисперсия, t - множитель Стьюдента для уровня значимости ρ при ν степенях свободы, уравнение 4 более обоснованно записать так:

$J_{BC} = 14,6 - 0,88 \sigma^*$, $r = 0,9$, $S_0 = 0,13$,
поскольку коэффициенты при аргументах Δn и E_s^0 плохо определены.

Сумма КССВ с учетом значимости коэффициентов регрессии связана с параметрами строения соотношением 5 (получено из сокращенной выборки):

$\sum J_i = 19,3 - 2,4 \sigma^*$, $R = 0,94$, $S_0 = 0,18 \dots (5)$
В случае полного набора эфиров, как видно из таблицы 2 по коэффициентам корреляции, аналогичные зависимости менее точны.

Для корреляции химических сдвигов (δ) с параметрами строения виниловых эфиров таблица I также разбивалась на две выборки: I' - полный набор данных (эфирь I-7, I3-I9); II" - сокращенный набор (опущены эфиры I3-I9 по причинам, отмеченным выше).

Из результатов корреляционной обработки (табл. 3) видно, что линейность связи δ_i с постоянными заместителями наиболее высока для δ_A (β -транс-протон по отношению к радикалу), что вполне закономерно с точки зрения геометрии молекулы (протон H_A наиболее удален от заместителя и, следовательно, испытывает наименьший вклад всех неучтенных эффектов, влияющих на его экранирование). Если судить по коэффициентам корреляции и общим дисперсиям (табл. 3), имеется достаточно надежная линейная зависимость и для некоторых других корреляционных вариантов. Однако при сравнении абсолютных величин коэффициентов при аргументах с их дисперсиями оказывается, что условие значимости по Стьюденту при достаточно высоких вероятностных уровнях

($\rho \geq 0.95$) выполняется только для химического сдвига протона H_C в случае выборки Π' (ур-не 6).

$$\bar{\delta}_C = 6,36 - 1,1\sigma^* - 0,07\Delta n + 0,04 E_s^0, \quad R = 0,94, \\ S_0 = 0,01..(6).$$

Таблица 3

Коэффициенты парной (γ) и множественной (R) корреляций химических сдвигов (δ_i) с параметрами строения радикала эфиров $CH_2=CHOX$

Функция	Наборы аргументов ^{а)}	γ						R		S_0	
		σ^*		Δn		E_s^0		I'	Π''	I'	Π''
		I'	Π''	I'	Π''	I'	Π''				
δ_A	O	0,744		0,551		0,300		0,993	0,911	0,01	0,01
	P		0,912		0,933	-0,300		0,992	0,841	0,02	0,01
	Q	0,744	-0,912	0,551	0,933	-0,300	-0,872	0,943	0,841	0,04	0,01
δ_B	O	0,928		0,346		0,155		0,953	0,949	0,06	0,03
	P		0,833		0,834	-0,155		0,953	0,952	0,06	0,03
	Q	0,928	-0,833	0,346	0,834	-0,155	-0,625	0,835	0,881	0,06	0,04
δ_C	O	0,376		0,325		0,0128		0,542	0,936	0,05	0,01
	P		0,683		0,750	0,0128		0,496	0,842	0,05	0,01
	Q	0,376	0,683	-0,325	-0,750	0,0128	0,719	0,377	0,769	0,06	0,01
$\Delta\delta_{B,A}$	O	0,323		0,927		0,454		0,799	0,918	0,05	0,03
	P		0,843		0,867	-0,454		0,798	0,867	0,05	0,04
	Q	0,323	-0,843	0,927	0,867	-0,454	-0,852	0,502	0,823	0,07	0,04

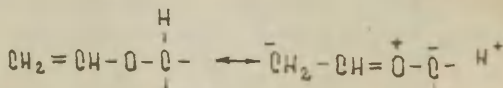
а) O: σ^* , Δn , E_s^0 ; P: σ^* , Δn ; Q: σ^* , E_s^0

Обсуждение

Переходя к анализу полученных корреляционных соотношений, мы, как всегда, сталкиваемся с принципиально неразрешимым

вопросом, является ли изменение одной из корреляционных-связанных величин непосредственной причиной изменения другой, или найденная корреляция отражает всего - навсего параллельный ход физически несвязанных между собой явлений, обусловленных иной причиной. Однако независимость ПМР-характеристик от того или иного параметра строения несет вполне однозначную информацию. Так, малые значения и статистическая неопределенность коэффициентов при параметре E_2^0 в ур-нях I-5 безусловно свидетельствуют о незначительности стерических вкладов в величины всех трех КССВ. То, что прямое стерическое взаимодействие гемминальных протонов с заместителем X несущественно, достаточно логично. Менее естественным может показаться малая чувствительность винильных КССВ к стерическому фактору, хотя и это полностью согласуется с теоретическими⁸ и многочисленными экспериментальными⁹⁻¹⁴ данными о том, что КССВ монозамещенных этиленов определяются практически только электроотрицательностью заместителя.

Принципиально новым результатом и поводом для размышлений является обнаружение (ур-ня I-8 и табл. 2) сильной связи гем- и дис- КССВ с гиперконъюгационным параметром. Сравнение коэффициентов парной корреляции по аргументам (табл. 2) показывает, что в случае гемминальной КССВ вся множественная корреляция держится по сути только на параметре $\Delta \rho$. К сожалению, само существование корреляционной связи, как уже отмечалось, мало что говорит о ее причине. Тесная связь J_{AB} с $\Delta \rho$ может быть следствием особого влияния α -водородных атомов радикала, передающегося через кислород и повышающего электронную плотность на терминальном углероде винильной группы. Можно допустить далее, что этим эффектом действительно является гиперконъюгация:



Такая схема* в общем неплохо объясняет, почему электронная плотность на терминальном углероде находится в прямой зависимости от числа Δ -водородов в радикале. Экспериментальным подтверждением этому служит наблюдаемое дальнейшее спин-спиновое взаимодействие протонов винильной группы с протонами Δ -углеродного атома радикала^{15,16}. Если же все это попытаться объяснить пропорциональным нарушением ρ - π копланарности (и связанным с ним сопряжением) в винилокси-группе по мере замещения Δ -водородов на более объемные структурные единицы (ветвление радикала), то такое объяснение противоречит той пренебрежимо малой роли, которую играет в полученных корреляционных соотношениях чисто стерический фактор.

Из химических сдвигов, только ХС Δ -протона винильной группы статистически значимо контролируется всеми тремя типами эффектов (ур-не 6, табл. 3). Но как показывает сопоставление общих дисперсий коэффициентов регрессии с дисперсиями, обусловленными экспериментальной ошибкой, не только ими одними (при условии, что постоянные заместителей точно характеризуют соответствующие эффекты). Первая дисперсия на порядок превышает вторую, из чего следует важный вывод о том, что учтены еще не все виды влияния радикала X на величины ХС (это в полной мере относится и к КССВ, см. ур-ня I-4). И в первую очередь, по-видимому, необходим учет магнитной анизотропии всех связей адкильного фрагмента.

Авторы благодарны В.Ф.Быстрову (Институт химии природных соединений АН СССР, Москва) за помощь в обсуждении полученных результатов и В.В.Кейко (Институт органической химии СО АН СССР Иркутск) за ценные советы по статистической обработке материала.

* Однако есть некоторые основания^{1,17,18} считать, что в системе $O-\dot{C}H-$ скорее реализуется акцепторная гиперконъюгация: $-O=C-\dot{H}^-$

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А.Трофимов, Г.А.Калабин и др., Этот сборник, УИ вып.4 (22), 919 (1969).
2. Б.А.Трофимов, автореферат диссертации, Ленинград, 1970.
3. К.Hatada, M.Takeshita, H.Yuki, Tetrahedron Letters, 44, 46 (1968).
4. H.Yuki, K.Hatada, M.Takeshita, J.Polym.Sci., A-1, 2, 667 (1969).
5. T.Higashimura, S.Okumura, J.Morishima, T.Ionezawa, Polym.Let., 2, 23 (1969).
6. K.Hatada, K.Nagata, H.Yuki, Bull.Chem.Soc.Japan, 43, 3195 (1970).
7. Б.А.Трофимов, А.С.Атавни, О.Н.Вылегжанин, Г.А.Калабин, Изв. АН СССР, 1969, 1602.
8. J.A.Pople, A.A.Bothner-By, J.Chem.Phys., 42, 1339 (1965).
9. C.N.Banwell, N.Sheppard, J.Turner, Spectrochim.Acta, 16, 794 (1960).
10. T.Schaefer, Canad.J.Chem., 40, 1 (1962).
11. T.Schaefer, H.M.Hutton, Canad.J.Chem., 45, 3153 (1967).
12. C.N.Banwell, N.Sheppard, Disc.Faraday Soc., 34, 115 (1962).
13. N.Sheppard, C.N.Banwell, Proc.Roy.Soc., A263, 136 (1961).
14. С.В.Ялымова, Д.Д.Самитов, ИОРХ, 6, 1945 (1970).
15. R.T.Hobgood, C.S.Reddy, J.H.Goldstein, J.Phys. Chem., 67, 110 (1963).
16. J.Feeney, J.H.Sutcliffe, Spectrochim.Acta, 24A, 1135 (1968).

17. М.Ф.Шостаковский, Б.А.Трофимов и др., Усп.хим.,
37, 2070 (1968).

18. Б.А.Трофимов, Э.И.Косицина и др., Изв. АН СССР,
сер.хим., 1970, 1025.

Electrophilic Addition to Organoxyethylenes. X.
Some Correlations between PMR and Structure Parameters of Organoxyethylenes

B.A.Trofimov, G.A.Kalabin, O.N.Vylegjanin

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

Received October 11, 1971

S u m m a r y

The coupling constants (CC) and chemical shifts (CS) of vinylic protons for series of organoxyethylenes (19 compounds were taken, see Table 1 in the Russian text), have been correlated with the inductive (σ^*), hyperconjugative (Δn) and steric (E_s° , by Palm) constants of the substituents X. We concerned ourselves in the following three problems: (i) finding out if the correlation indices could be made more exact by taking into account all the substituent constants mentioned above; (ii) determining the relative contribution of each effect to the overall correlation; (iii) deciding whether the given set of the structure parameters determines the PMR characteristics with some interference present or absent.

Most of the PMR spectra were measured (see Table 1) with the HA-100-D spectrometer (Varian, US) using the 0.05 mol/l solutions (CCl_4 as solvent) at 25°C and 100 Mcps, with tetramethylsilane as internal standard. All the least square calculations were computed according to the standard programme. By establishing the CC correlations the data of Table 1 were treated as two sets: (I) complete (all the 19 ethers taken) and (II) selected (ethers 8, 10, 13, 15-19 omitted either because of the possible additional conjugative effects (ethers 8 and 13) or the lack of the precise values of the steric constants, which made us provide the substituents only with the approximate constant values on structural analogy). Table 2 includes

the following correlation indices: R - coefficient of multiple correlation, r - coefficient of pair correlation with respect to each argument, s_o - function dispersion. All that is given for set I and set II of ethers and the O-R sets of arguments (the content of these sets is shown at footnote a to Table 2).

It can be seen from Table 2 that the best correlation indices have been obtained for the geminal coupling constant (J_{AB}) with the hyperconjugative term being of greater importance. In the relevant equations (1 for set I and 2 for set II) the overall dispersion coefficients were put in brackets and the corresponding dispersions due to the experimental error (0.1 cps) put in square brackets.

Not so close relationships could be found for the other CC (J_{AC} , J_{BC}) and for the sum $J_1 = J_{AB} + J_{AC} + J_{BC}$ (see Eqns. (3) - (5)).

For the CS (δ_i) correlation two sets of data were used as well: Iⁱ (ethers 1-7, 13-19) and IIⁱⁱ (ethers 13-19 omitted for the reasons given above).

If we confine ourselves only to the correlation coefficients R and r and the overall dispersions so we could easily establish the existence of considerably good linear relationships between δ_1 (especially δ_A) and the set of substituent constants. However, if we compare the argument coefficient values with their dispersions, only one of the linear correlations (that for H_C proton in the case of set IIⁱ) proves to be statistically definite (see Eq (6) in the Russian text).

The strong dependence of gem.- and cis-CC in Δn (in this case no linear relationship between the substituent constants could be established) implies some interaction between the vinylic group double bond and the α -H atoms in X, well transmitted through the oxygen atom.

Violation of coplanarity (which should be larger if the number of the α -H atoms, left in X, is smaller) cannot account for the phenomenon because of the negligible value

of E_s° . A decrease in the s-character of the terminal carbon (shown by the changes in J_{AB}) due to the increase in the number of α -H atoms in X can be regarded as an evidence for hyperconjugation of a donating type in the ground state of organoxyethylenes. If we compare the experimental and overall coefficient dispersions we can see that, in fact, not all of the effects have been taken into account. That is true for both the CC and the CS values.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ. У.
КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОН-
НУЮ СПОСОБНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕНТАФТОРБЕНЗОЛОВ В РЕАКЦИЯХ
С ПИПЕРИДИНОМ.

С.М.Шейн, П.П.Родионов

Новосибирский институт органической химии
СО АН СССР

Поступило 11 октября 1971 г.

Найдены корреляционные зависимости между константами скоростей реакций замещенных пентафторбензолов с пиперидином в среде н.-гексана, диоксана и метанола и σ -константами заместителей. Причины, вследствие которых полученные корреляции характеризуются лишь удовлетворительными коэффициентами корреляции заключаются, по-видимому, в стерическом и электростатическом взаимодействии заместителей орто-расположенными к ним атомами фтора в замещенных пентафторбензолах.

Недавно ^I нами измерены скорости реакций замещенных пентафторбензолов с пиперидином в среде н.-гексана, диоксана и метанола и показано, что они возрастают с увеличением акцепторности заместителей во всех растворителях в ряду: $\text{H} < \text{F} < \text{Cl} < \text{C}_6\text{F}_5 < \text{COOCH}_3 < \text{CF}_3 < \text{COCH}_3$. Представилось важным рассмотреть возможность применения полученных нами кинетических данных для количественной оценки влияния заместителей на реакционную способность замещенных пентафторбензолов в реакциях с пиперидином по уравнению Гаммета. Применение этого

уравнения в ряду замещенных пентафторбензолов проблематично из-за наличия двух атомов фтора в орто-положениях к заместителю, поскольку известно, что наличие двух групп в орто-положении к варьируемому заместителю затрудняет применение уравнения для количественной оценки реакционной способности таких соединений вследствие орто-эффекта ².

Данные работ ³⁻⁵ указывают на то, что уравнение Гаммета с некоторыми ограничениями (отсутствие заместителей с большим объемом или большой акцепторностью) может быть применено к оценке реакционной способности замещенных пентафторбензолов. Известны корреляции с σ -константами заместителей pK_a замещенных тетрафторбензойных кислот ⁴, корреляции $\lg k$ к скоростям реакций замещенных пентафторбензолов с метилатом ^{5,6} и пентафторфенолятом натрия ^{7,8}. При этом Бердон ⁶ коррелировал $\lg k$ скоростей реакций метилата натрия с замещенными пентафторбензолами, содержащими как электроноакцепторные, так и электронодонорные группы совместно, что и привело к плохим показателям корреляции. Авторы ⁵ выполнили эту корреляцию по данным ^{6,9,10} с гораздо лучшими показателями, поскольку раздельно коррелировали $\lg k$ скоростей реакций замещенных пентафторбензолов с электронодонорными и электроноакцепторными группами.

Значения констант скоростей реакций замещенных пентафторбензолов с пиперидином в среде н.-гексана, диоксана и метанола мы прокоррелировали со значениями σ_n^- констант заместителей, находящихся в пара-положении к замещаемому атому фтора. Корреляцию $\lg k$ скоростей реакций замещенных пентафторбензолов, содержащих электроноакцепторные заместители типа $COCH_3$, CF_3 , $COOCH_3$ мы проводили с константами σ_n^- . Для слабых электроноакцепторных заместителей, F, Cl использовали значения σ_n^- констант. Результаты корреляции приведены в табл. I.

Величины констант чувствительности ρ реакций замещенных пентафторбензолов с пиперидином в среде н.-гексана, диоксана и метанола связаны линейной зависимостью с обратным значением абсолютной температуры реакции. Природа растворителей оказывает небольшое влияние на величину константы чувствительности.

Таблица I

Корреляция констант скоростей реакций замещенных пентафторбензолов с нуклеофильными реагентами и σ_p -константами заместителей.

Реагент	Растворитель	Температура °C	ρ	α	S	$-\lg k$
Пиперидин	н.-гексан	0	6.3	0.987	0.41	8.40
		50	5.4	0.989	0.33	7.10
		100	4.8	0.990	0.27	6.15
		150	4.3	0.991	0.23	5.43
		200	3.9	0.992	0.21	4.85
Пиперидин	Диоксан	0	5.5	0.988	0.40	7.14
		50	4.9	0.992	0.29	5.66
		100	4.4	0.994	0.22	4.58
		150	4.0	0.995	0.18	3.75
		200	3.7	0.995	0.17	3.10
Пиперидин	Метанол	0	7.1	0.975	0.67	8.74
		50	5.8	0.986	0.41	6.57
		100	4.8	0.991	0.27	4.98
		150	4.1	0.989	0.26	3.77
		200	3.5	0.977	0.32	2.81
Метилат ^{ж)} натрия	Метанол	0	6.1	0.992	0.24	6.55
		50	5.3	0.993	0.34	3.89
		100	4.7	0.994	0.29	1.94
		150	4.3	0.994	0.27	0.45
		200	4.0	0.993	0.26	-0.72
Пентафтор- фенолят натрия ^{ж)}	N,N-Диметил- ацетамид	106	5.7	0.986	0.34	-

ж) По данным 5-10

Полученные нами корреляции (табл. I), согласно классификации Джаффе² относятся к категории удовлетворительных. Корреляции по Гаммету для реакций монозамещенных галоидбензолов с нуклеофильными реагентами в большинстве своем, выполняются с более лучшими показателями⁵. Причины, вследствие которых полученные нами корреляции лишь характеризуются удовлетворительными коэффициентами корреляции по-видимому, заключаются в стерическом и электростатическом взаимодействии в переходном состоянии заместителей с орто-расположенными к ним атомами фтора в замещенных пентафторбензолах. В протонном растворителе - метаноле, склонном к сольватации атома фтора в переходном состоянии, корреляция выполняется с более худшими показателями, чем в апротонных растворителях - н.-гексане и диоксане. Вероятно, это связано с увеличением стерических взаимодействий с заместителями атомов фтора, сольватированных метанолом, расположенных в орто-положении к заместителям в полифторированных ароматических субстратах.

Необходимые для расчетов значения энергий активаций E и предэкспоненциальных факторов $\lg A$ для реакций замещенных пентафторбензолов с пиперидином взяты из работы^I и составляют: (растворитель, R в C_6F_5R , E ккал/моль, $\lg A$: н.-гексан, F, 10.2, 0.22; Cl, 9.1, 0.02; CF_3 , 4.9, 0.43; $COOCH_3$, 5.3, 0.28; $COCH_3$, 6.2, 1.57; диоксан, H, II.1, 2.0; F, 12.1, 2.9; Cl, II.4, 2.8; $COCH_3$, 7.8, 3.7; метанол, H, I6.7, 4.9; F, 15.9, 4.6; Cl, I8.3, 6.6; $COOCH_3$, 9.9, 4.3; CF_3 , 7.0, 2.5; $COCH_3$, 10.3, 5.1. Для расчета корреляций приняли следующие значения σ -констант заместителей R: п-H 0.0, п-R 0.06, п-Cl 0.23, п- CF_3 0.74, п- $COOCH_3$, 0.64, п- $COCH_3$ 0.87. Расчеты корреляций проводили на ЭВМ "Наири". Авторы выражают глубокую благодарность М.И.Горфинкелю и С.А.Нехоршеву за проведение этих расчетов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

I.С.М.Шейн, П.П.Родионов, Кинетика и катализ, 13, 000 (1972);
2.Н.Н.Jaffe, Chem. Revs., 53, 191 (1953).

3. В.П.Петров, В.А.Коптюг, Реакц.способн.орг.соед., 3, вып.1, 135 (1966).
4. Р.Филлер, Доклад на 5-ом Международном симпозиуме по химии фтора, Москва, июль 1969 г.
5. С.М.Шейн, Л.А.Козорез, Реакц.способн.орг.соед., 3, вып.4, 45 (1966).
6. J.Burdon, W.B.Hollyhead, C.R.Patrick, K.V.Wilson, J.Chem. Soc., 1965, 6373.
7. R.J.DePasquale, C.Tamborski, J.Org.Chem., 32, 3163 (1967).
8. С.М.Шейн, Исследование реакций нуклеофильного замещения ароматических соединений, (докт.дис.), Новосибирск, 1970.
9. В.А.Соколенко, Л.В.Орлова, Г.Г.Якобсон, Изв. СО АН СССР, сер.хим., №11, 113 (1966).
10. К.С.Но, J.Miller, Austr.J.Chem., 19, 423 (1966).

Nucleophilic Substitution in Polyfluoro-Aromatic Series. V. Qualitative Evaluation of Substituent Influence on Reactivity of Substituted Pentafluorobenzenes in Reactions with Piperidine

S.M.Shein, P.P.Rodionov

Institute of Organic Chemistry, A.S. of the U.S.S.R.,
Siberian Branch, Novosibirsk

Received October 11, 1971

S u m m a r y

The Hammett equation has been applied to the nucleophilic aromatic substitution of pentafluorobenzenes C_6F_5R in reactions with piperidine in medium of n-hexane, dioxane and methanol.

The reaction rate constants were correlated by the Hammett equation with the σ -constants of substituents. This correlation shows only satisfactory ρ coefficients presumably caused by the ortho-effect (steric and electrostatic interactions) due to two fluorine atoms being ortho-substituted in relation to substituent R. The correlation coefficient ρ for this reaction in methanol is less than in all other solvents. The steric interactions between substituents R in C_6F_5R and ortho-substituted atoms of fluorine in methanol is apparently stronger than those in aprotic solvents (n-hexane, dioxane) because of the solvation of the fluorine atoms by methanol in the transition state. For the values of the kinetic parameters E kcal/mol and $\log A$ see the Russian text; for ρ , s , $-\log k_0$ see Table 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА
 ТИОЭФИРОВ О-АЛКИЛМЕТИЛФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ
 I. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Я.Л.Ярв, А.А.Аавиксаар

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

Поступило 12 октября 1971 г.

Разработана спектрофотометрическая методика измерения кинетики щелочного гидролиза фосфотиоэфиров по образующемуся меркаптаниду. Концентрация меркаптанида определялась по поглощению меркаптитид-аниона или при помощи парахлормеркурибензоата в качестве индикаторного вещества в реакционной смеси.

Измерены бимолекулярные константы щелочного гидролиза О-этил-S-(β-этилмеркаптоэтил)метилтиофосфоната, $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SC_2H_4SC_2H_5$, его метилсульфометилата, $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SC_2H_4\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5] \cdot CH_3SO_4^-$, и О-н-гексил-S-н-бутилметилтиофосфоната.

Для заряженного фосфорорганического соединения определялась зависимость скорости щелочного гидролиза от ионной силы μ .

Для серий О-этил-S-(ω-этилмеркаптоалкил)метилтиофосфонатов, $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_nSC_2H_5$, и их метилсульфометилатов, $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_n\overset{+}{S}(CH_3)C_2H_5] \cdot CH_3SO_4^-$, в литературе имеются бимолекулярные константы скорости щелочного гидролиза соединений с $n = 2-4$ ¹⁻³. Для незаряженных соединений эти константы были определены в бимолекулярных условиях методом потенциометрического титрования щелочи в отбираемых

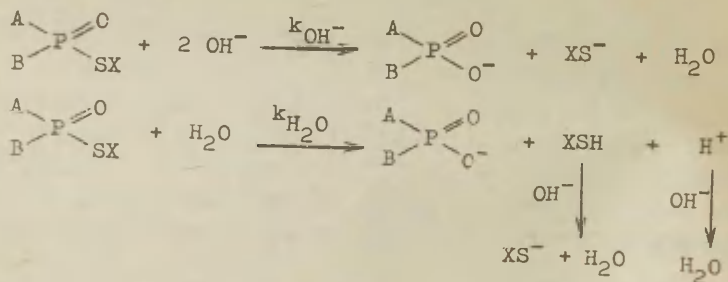
из реакционной смеси пробах. В качестве реакционной среды использовался водный или водно-спиртовой раствор. При этом не известна концентрация спирта в реакционной смеси и нет данных о зависимости скорости рассматриваемой реакции от содержания спирта в водно-спиртовой смеси, используемой в качестве растворителя. Константы скорости щелочного гидролиза для заряженных аналогов определены методом потенциометрического титрования при постоянной рН, равной 10,5. Влияние ионной силы на скорость реакции гидролиза не было учтено.

Вышеуказанные обстоятельства затрудняют интерпретацию результатов корреляционного анализа зависимости реакционной способности этих соединений от их структуры, поскольку исходные экспериментальные данные не относятся к сопоставимым условиям.

При попытке применить описанную в литературе³ методику для измерения кинетики щелочного гидролиза незаряженных соединений в водном растворе нами были обнаружены экспериментальные трудности, связанные с малой растворимостью использованных фосфорорганических соединений. Кроме того, в ходе реакции образуется муть нерастворимого вещества, которая со временем переходит в белый осадок. Это указывает на побочные процессы, в которых может расходоваться щелочь.

Исходя из этого, мы считали необходимым разработать иную методику измерения скоростей щелочного гидролиза фосфотиоэфиров.

Схему реакции гидролиза этих соединений в щелочной среде можно выписать следующим образом:



Для определения скорости реакции по продукту можно использовать меркаптан, так как меркаптид-анион имеет полосу поглощения в ультрафиолетовой области^{4,5}. Ранее это свойство нашло применение при измерении скорости щелочного гидролиза тиоэфиров карбоновых кислот⁶ и при определении рК некоторых тиолов⁷.

Другой возможностью следить за изменением концентрации меркаптана является спектрофотометрическое определение сульфгидрильных групп с использованием некоторых ртуторганических соединений^{5,8,9}. В настоящей работе выбрана пара-хлормеркурибензойная кислота.

Кинетика реакции гидролиза исследовалась в псевдомономолекулярных условиях, при большом избытке щелочи. В этих условиях не требуется точного определения начальной концентрации фосфорорганического соединения.

Экспериментальная часть

1. Использованные реактивы и препараты.

Фосфорорганические соединения (ФОС) были синтезированы в лаборатории акад. М.И. Кабачника в Институте элементоорганических соединений АН СССР и описаны ранее³.

пара-Хлормеркурибензойная кислота (ПХМБ) - препарат завода "Олайне", г. Рига.

KOH - Reinst in Plätzchen, VEB chem. Werke, Buna.

KCl, Na₂CO₃, NaHCO₃ - марки "ч.д.а.".

Аминоуксусная кислота - марки "ч.".

n-Бутиловый меркаптан - синтезировали по методике¹⁰ из n-бутилбромиды и тиомочевины. Препарат использовали сразу же после двухкратной перегонки, т.к. 97,8°C при 762 ммHg.

2. Методика эксперимента.

а) Растворы

В кинетических измерениях использовались растворы KOH в промежутке концентраций от 0,1 до 1,4 М, оттитрованные раствором HCl, стандартизованным при помощи HgO и KJ¹¹.

Запасной раствор КОН (~9 М) приготавливали в свежей бидистиллированной воде. Перед этим препарат КОН промывали водой до половины от начального количества. ПХМБ растворяли в оттитрованных растворах КОН.

Растворы ФОС для спектрофотометрических измерений приготавливали в бидистиллированной воде.

Карбонатные и глициновые буферные растворы приготавливали по ¹². В глициновой буферной смеси вместо NaCl и NaOH использовались KCl и КОН соответственно. ПХМБ к буферным растворам добавляли в виде щелочного раствора.

Стандартные буферные растворы для калибровки рН-метра приготавливали в соответствии с ¹² и по указаниям фирмы "Radiometer".

б) Спектрофотометрические измерения.

Рабочие длины волн для кинетических измерений были определены, следя за изменением спектра поглощения в ходе гидролиза ФОС путём сканирования спектров в ультрафиолетовой области. В случае $(C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)SC_4H_9$ было показано, что по форме эти спектры совпадают со спектром н-бутилмеркаптана, определенным отдельно.

Для н-бутилмеркаптана установлено соблюдение линейной зависимости между концентрацией вещества и оптической плотностью раствора при $\lambda_{\text{макс}}$ во всем использованном для кинетических измерений интервале концентрации.

О-этилметилфосфовая кислота, $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)OH$, полученная путем гидролиза соответствующего хлорида, в использованных условиях в данной области спектра не поглощает.

Реакционную смесь приготавливали в термостатированных квадратных кюветах ($d = 1,00$ см) смешиванием раствора ФОС с равным объемом щелочного компонента: водного раствора КОН или раствора ПХМБ в щелочи. Концентрации ФОС в кювете лежали в промежутке от 10^{-4} до $5 \cdot 10^{-4}$ М. Индикаторное вещество ПХМБ применяли в 5-кратном по отношению к ФОС избытке.

Для незаряженных соединений,
 $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SC_2H_4SC_2H_5$ и $(C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)SC_4H_9$,
 избыток щелочи колебался в пределах 200–7000 раз.

В случае высокоактивного вещества
 $[C_2H_5O)(CH_3)P(O)SC_2H_4S^+(CH_3)C_2H_5] CH_3SO_4^-$ в качестве
 щелочного компонента использовался раствор ПХМБ в буфере.
 Это позволяет обеспечить постоянство концентрации гидро-
 ксильных ионов в ходе реакции в отсутствии достаточного из-
 бытка щелочи, и тем самым исследовать кинетику гидролиза в
 псевдомомолекулярных условиях. Достижение достаточного из-
 бытка KOH даже при минимальной концентрации ФОС, диктуемой
 чувствительностью спектрофотометрического метода определения
 меркаптана, было затруднено из-за большой скорости гидролиза.

Значения pH буферных растворов были проверены до и после
 реакции. Различия не превышали погрешности измерения.

При изучении зависимости скорости гидролиза от величины
 ионной силы варьировали концентрацию KCl в реакционной сме-
 си.

Все спектрофотометрические измерения в настоящей работе
 проводили в термостатированных при $25,0 \pm 0,1^\circ C$ кюветах на
 спектрофотометре "Perkin Elmer 402". Измерения pH проводи-
 ли pH-метром ТТТс фирмы "Radiometer", в термостатированной
 при $25,0 \pm 0,1^\circ C$ ячейке со стеклянным электродом G 222с и
 насыщенным каломельным электродом К 4112.

в) Обработка кинетических данных.

Константа скорости первого порядка $k_{набл}$ рассчитывалась
 из наклона прямой в координатах $\ln(D_\infty - D_t)$ и t , согласно
 уравнению:

$$\ln(D_\infty - D_t) = \ln(D_\infty - D_0) - k_{набл} \cdot t \quad (1)$$

где D — оптическая плотность и t — время.

Если не были определены значения D_∞ , $k_{набл}$ находили из
 зависимости $\frac{\Delta D}{\Delta t}$ от \bar{D} по методу Рудакова¹³:

$$\frac{\Delta D}{\Delta t} = k_{набл} D_\infty - k_{набл} \bar{D} \quad (2)$$

Бимолекулярные константы скорости щелочного гидролиза, k_{OH} , рассчитывались из зависимости $k_{\text{набл}}$ от концентрации щелочи по уравнению:

$$k_{\text{набл}} = k_{\text{OH}} C_{\text{OH}} + b, \quad (3)$$

где $b = k_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}$.

Это уравнение позволяет оценить также величину константы водного гидролиза, $k_{\text{H}_2\text{O}}$.

В случае применения буферных растворов, концентрацию гидроксильных ионов, C_{OH} , рассчитывали из значения pH с учетом коэффициентов активности, f_{OH} , полученных интерполированием из таблицы¹⁴.

Параметры линейных зависимостей определялись методом наименьших квадратов и приведены с указанием интервалов неопределенности, ζt . Расчеты проводили на ЭВМ "Наири-2".

Результаты и их обсуждение

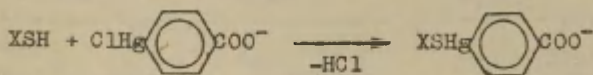
При стоянии щелочного раствора *n*-бутилмеркаптана наблюдалось появление мути нерастворимого вещества. Было установлено, что это сопровождается изменением формы наблюдаемого спектра поглощения меркаптид-аниона. Аналогичные изменения происходили и в реакционной смеси при гидролизе тисафиров, вызывая искажение кинетических кривых.

Образование мути можно избегать добавлением спирта. Однако, это не устраняет искажения спектров. По-видимому, продукты побочных процессов растворимы в водно-спиртовых растворах.

Скорость побочных процессов удалось существенно уменьшить продуванием азота через растворы. Исходя из этого мы предполагаем, что они сводятся к окислению меркаптана. На возможность такой реакции в щелочной среде под действием кислорода воздуха обращено внимание и в литературе⁷.

В тех случаях, когда в конце реакции гидролиза наблюдались искажения кинетических кривых, $k_{\text{набл}}$ были определены дифференциальным методом Рудакова¹³ по уравнению (2).

Применение ПХМБ в качестве индикаторного вещества основывается на изменении его спектра поглощения при реакции с образующимся в ходе гидролиза ФЭС меркаптаном:



По литературным данным⁹ эта реакция "неизмеримо быстра" при нейтральном pH. По всей вероятности это имеет место также в щелочной среде, так как, согласно нашим наблюдениям, после смешивания раствора меркаптана и ПХМБ оптическая плотность сразу-же достигает постоянное значение.

Кинетические кривые, полученные при помощи ПХМБ имели первый порядок до конца реакции. При стоянии растворов муть нерастворимого вещества не появилась.

Использованные в кинетических измерениях рабочие длины волн приведены в таблице I.

Полученные значения псевдомономолекулярных констант скорости гидролиза приведены в таблицах 2,3 и 4. Результаты определения бимолекулярных констант щелочного гидролиза из зависимости $k_{\text{набл}}$ от концентрации щелочи, согласно уравнению (3), приведены в таблице 5. Видно, что оба спектрофотометрических метода измерения дают совпадающие результаты.

Исходя из этого, в таблице 6 приведены константы k_{OH} , при определении которых вместе использовались $k_{\text{набл}}$, полученные тем или другим методами. Соответствующие прямые в координатах $k_{\text{набл}}$ против концентрации щелочи показаны на рисунках I и 2.

Как видно из таблицы 5, водным гидролизом в использованных экспериментальных условиях можно пренебречь, поскольку значения b в пределах точности определения неотличимы от нуля.

Таблица 1

Значения длин волн, использованные для спектрофотометрического измерения кинетики щелочного гидролиза фосфотиоэфиров в водных растворах по спектру поглощения меркаптид-аниона, $\lambda_{\text{макс}}^{\text{RS}^-}$, и по изменению интенсивности поглощения в спектре ПХМБ при его реакции с меркаптанами, $\lambda_{\Delta\text{макс}}^{\text{ПХМБ}}$. Температура 25,0°C.

Уходящая группа фосфотиоэфиров	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{RS}^-}$ [нм]	$\lambda_{\Delta\text{макс}}^{\text{ПХМБ}}$ [нм]
$\text{C}_4\text{H}_9\text{S}-$	240 ^{а)}	262
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}-$	236	261
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})\text{SC}_2\text{H}_4\text{S}-$	216	252

^{а)} По данным работы⁴ $\lambda_{\text{макс}}=240$ нм и $\epsilon_{\text{макс}}=5300$ в 0,1 М растворе NaOH.

Таблица 2

Константы скорости гидролиза О-н-гексил- S-н-бутил-метилтиофосфоната в водной среде при температуре 25,0°C

Измерения по спектру меркаптид-аниона		Измерения с применением ПХМБ	
C_{KOH} [М]	$k_{\text{набл}}$ [сек ⁻¹] · 10 ³	C_{KOH} [М]	$k_{\text{набл}}$ [сек ⁻¹] · 10 ³
0,685	1,98±0,05	0,660	1,87±0,04
0,640	1,77±0,04	0,500	1,45±0,04
0,495	1,42±0,04	0,455	1,29±0,03
0,455	1,35±0,03	0,340	0,96±0,02
0,150	0,47±0,02	0,285	0,86±0,03
0,140	0,40±0,02	0,095	0,278±0,007

Таблица 3

Константы скорости гидролиза О-этил-S-(β-этилмеркаптоэтил)метилтиофосфоната в водной среде при 25,0°C.

Измерения по спектру меркаптид-аниона		Измерения с применением ПХМБ	
$C_{\text{KOH}} [\text{M}]$	$k_{\text{набл}} [\text{сек}^{-1}] \cdot 10^3$	$C_{\text{KOH}} [\text{M}]$	$k_{\text{набл}} [\text{сек}^{-1}] \cdot 10^3$
0,703	7,19±0,07	0,501	5,11±0,04
0,535	5,50±0,05	0,419	4,20±0,04
0,361	3,42±0,02	0,273	2,77±0,02
0,220	2,30±0,02	0,361	3,49±0,04
0,084	0,851±0,008	0,356	3,40±0,05
		0,153	1,61±0,02

Таблица 4

Константы скорости гидролиза метилсульфометилата О-этил-S-(β-этилмеркаптоэтил)метилтиофосфоната, измеренные с применением ПХМБ. Температура 25,0°C, глициновый буфер, $\mu = 0,03$, $\log f_{\text{OH}} = -0,073$.

pH	$k_{\text{набл}} [\text{сек}^{-1}] \cdot 10^2$	pH	$k_{\text{набл}} [\text{сек}^{-1}] \cdot 10^2$
11,05	0,285±0,003	11,73	1,32±0,02
11,23	0,419±0,003	11,80	1,63±0,02
11,38	0,59 ±0,03	11,98	2,49±0,03
11,48	0,79 ±0,03	11,00	0,27±0,01 ^{a)}
11,57	1,00 ±0,02	11,02	0,275±0,008 ^{a)}
11,58	1,03 ±0,02	10,95	0,230±0,008 ^{a)}
11,64	1,23 ±0,01	-	3,41±0,09 ^{b)}

a) Измеренные в карбонатном буфере, $\mu = 0,03$.

b) Измеренный по спектру меркаптид-аниона в водном растворе KOH с добавкой KCl, $C_{\text{KOH}} = 0,015 \text{ M}$.

Таблица 5

Результаты определения бимолекулярных констант скорости щелочного гидролиза фосфотиоэфиров $(RO)(CH_3)P(O)SX$, из зависимости $k_{набл}$ от концентрации щелочи, согласно уравнению (3). Температура $25,0^\circ C$.

R	X	Измерения по спектру меркапид-аниона		Измерения с применением ПХМБ	
		$k_{OH} [M^{-1}сек^{-1}]$	$b [сек^{-1}]$	$k_{OH} [M^{-1}сек^{-1}]$	$b [сек^{-1}]$
C_6H_{13}	C_4H_9	$(2,80 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	$(3 \pm 4) \cdot 10^{-5}$	$(2,80 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$	$(2 \pm 2) \cdot 10^{-5}$
C_2H_5	$C_2H_4SC_2H_5$	$(1,03 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$	$(-0,5 \pm 1,4) \cdot 10^{-4}$	$(0,990 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(0,3 \pm 1,6) \cdot 10^{-4}$
C_2H_5	$C_2H_4S(CH_3)C_2H_5$	$2,27$ а)	—	$2,22 \pm 0,04$ б)	$(0 \pm 2) \cdot 10^{-5}$

- а) Получена путем деления $k_{набл}$, измеренной по спектру меркапид-аниона в водном растворе KOH ($\mu = 0,03$), на концентрацию щелочи.
- б) Значение при $\mu = 0,03$.

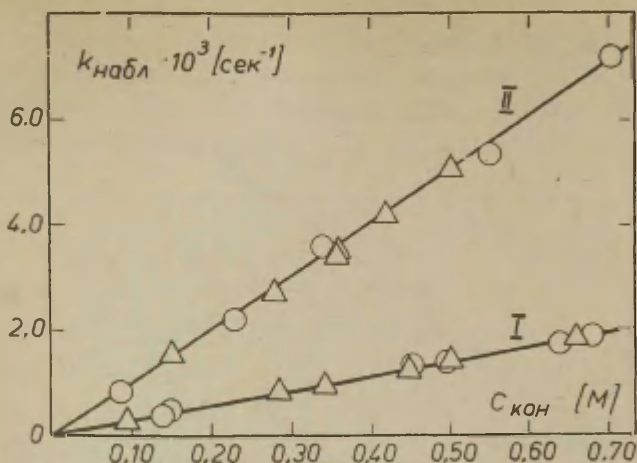


Рис. 1. Зависимость псевдомономолекулярных констант скорости гидролиза $(C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)SC_4H_9$ (прямая I) и $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SC_2H_4SC_2H_5$ (прямая II) от концентрации щелочи, C_{KOH} . Температура $25,0 \pm 0,1^\circ C$, водный раствор KOH.

o — измеренные по спектру поглощения меркаптит-аниона, Δ — измеренные с применением ПХМБ в качестве индикаторного вещества.

Таблица 6

Бимолекулярные константы скорости щелочного гидролиза фосфотиозфиров $(RO)(CH_3)P(O)SX$. Температура $25,0^\circ C$.

R	X	$k_{OH} [M^{-1}сек^{-1}]$
C_6H_{13}	$-C_4H_9$	$(2,80 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$
C_2H_5	$-C_2H_4SC_2H_5$	$(1,03 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
C_2H_5	$-C_2H_4S(CH_3)C_2H_5$	$3,8 \pm 0,1^a)$

a) Экстраполированная к $u = 0$.

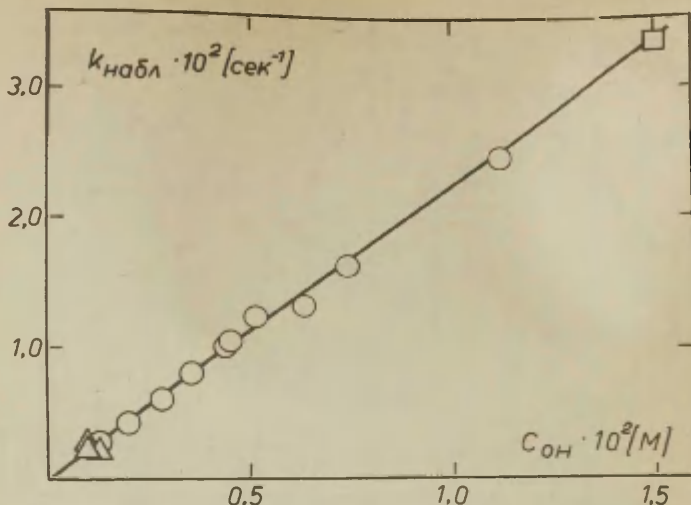


Рис. 2. Зависимость псевдомономолекулярных констант скорости гидролиза $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SC_2H_4\overset{\oplus}{S}(CH_3)C_2H_5]CH_3SO_4^-$ от концентрации гидроксильных ионов, $C_{\text{ОН}}$. Температура $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, $\mu = 0,03$. о — измеренные в глициновом буфере, содержащем ПХМЕ, Δ — измеренные в карбонатном буфере, содержащем ПХМЕ. \square — измеренный по меркаптит-аниону в растворе КОН с добавкой КС1.

В реакции щелочного гидролиза заряженного соединения $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SC_2H_4\overset{\oplus}{S}(CH_3)C_2H_5]CH_3SO_4^-$ проявляется первичный солевой эффект. Результаты изучения зависимости скорости гидролиза этого соединения от ионной силы приведены в таблице 7. Бимолекулярные константы скорости $k_{\text{ОН}}$ вычислялись путем деления $k_{\text{набл}}$ на концентрацию гидроксильных ионов. Константа $k_{\text{ОН}}$ для чистой воды, полученная экстраполяцией линейного участка зависимости $\log k_{\text{ОН}}$ от $\sqrt{\mu}$ к $\mu = 0$ (см. рис. 3) приведена в таблице 6.

В случае незаряженных соединений в использованных экспериментальных условиях влияния ионной силы на скорость гидролиза обнаружено не было.

Таблица 7

Константы скорости щелочного гидролиза метилсульфометилата О-этил-S-(β-этилмеркаптоэтил)метилтиофоната, измеренные с применением ПХМБ. Температура 25,0°C, глициновый буфер ($\mu = 0,03$), содержащий KCl.

$\sqrt{\mu}$	$\log k_{OH}$	$\sqrt{\mu}$	$\log k_{OH}$
0,180	0,340	0,275	0,180
0,180	0,330	0,315	0,162
0,205	0,300	0,330	0,137
0,205	0,280	0,350	0,082
0,240	0,258		

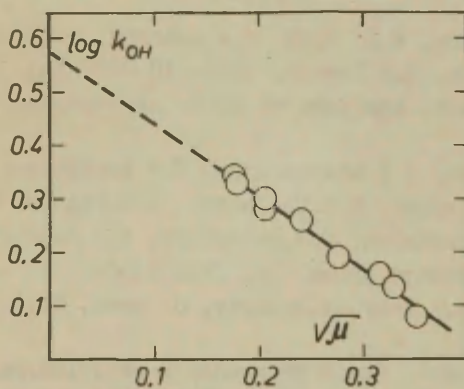


Рис. 3. Зависимость $\log k_{OH}$ от $\sqrt{\mu}$ для метилсульфометилата О-этил-S-(β-этилмеркаптоэтил)метилтиофоната.

Из таблицы I видно, что значения $\lambda_{\text{макс}}^{\text{RS}^-}$ находятся в более короткой ультрафиолетовой области, чем $\lambda_{\Delta\text{макс}}^{\text{ПХМБ}}$. При этом $\lambda_{\text{макс}}^{\text{RS}^-}$ значительно уменьшается по мере увеличения электроотрицательности заместителя X. Поскольку интенсивное поглощение щелочного раствора затрудняет измерения в далёком ультрафиолете, в случае тиоэфиров с сильными электроотрицательными уходящими группами удобнее использовать метод с ПХМБ в качестве индикаторного вещества.

Исходя из этого, последнюю модификацию спектрофотометрического метода следует считать более универсальным. Кроме того, в случае применения ПХМБ мы не обнаружили побочных процессов, связанных с окислением меркаптанов.

Основной ценностью метода измерения кинетики щелочного гидролиза тиоэфиров по спектру поглощения меркаптид-аниона является возможность прямого спектрофотометрического контроля за изменением концентрации продукта в ходе реакции.

По чувствительности оба метода практически равноценны.

Л и т е р а т у р а

1. А.П. Бресткин, И.Л. Брик, Р.И. Волкова, Н.Н. Годовиков, М.И. Кабачник, Н.Е. Теплов, Докл. АН СССР 163, 365 (1965).
2. Н.Н. Годовиков, Автореферат докт. диссертации, Москва 1969.
3. 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).
4. H.L.Noda, S.A.Kuby, A.H.Lardy, J. Amer. Chem. Soc., 75, 915 (1953).
5. Ю.М. Торчинский, Сульфгидрильные и дисульфидные группы белков. Изд. "Наука", Москва 1971.
6. P.W.Rylender, S.D.Tardell, J. Amer. Chem. Soc., 72, 304 (1950).
7. M.M.Kreewoy, E.T.Harper, R.E.Duvall, H.S.Wilgus, L.T. Diteh, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4890 (1960).

8. M.J.Bloemmen, R.Lontie, *Biochim. et Biophys. Acta* 214, 486 (1970).
9. M.Vas, L.Bris, *Acta Biochim, Biophys. Acad. Sci. Hung.*, 5, 203 (1970).
10. B.C.Cossar, J.O.Fourmir, D.L.Fields, *J. Org. Chem.* 27, 93 (1962).
11. А.К.Бабо, И.В.Пятницкий, *Количественный анализ*, Госхимиздат, Москва 1956, стр. 491.
12. *Biochemist's Handbook*, Ed. by C. Long, Toronto New-York London, 1961.
13. Е.С.Рудаков, *Кинетика и катализ*, I, 177, (1960).
14. Ю.Ю.Лурье, *Справочник по аналитической химии*, Изд. "Химия", Москва 1965.

Kinetics of Alkaline Hydrolysis of O-Alkyl-Methyl -
phosphonic Acid Thioesters. I. Spectrophotometric
Method of Investigation.

J.L.Järv, A.A.Aaviksaar

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

Received October 12, 1971

S u m m a r y

The kinetics of the hydrolysis of organophosphorus thioesters was registered through the appearance of mercaptane as a reaction product. Two modifications of the spectrophotometric measurement of the mercaptane concentration in the reaction mixture were used:

- (1) Direct measurement by the absorbance of mercaptide anion in the UV region.
- (2) Measurement by the change in the spectrum of p-chloromercuribenzoate, an indicator compound which was added to the reaction mixture.

The bimolecular rate constants of the alkaline hydrolysis of $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SC_2H_4SC_2H_5$, $[(C_2H_5O)(CH_3)P(O)-SC_2H_4S(CH_3)C_2H_5] \cdot CH_3SO_4^-$ and $(n-C_6H_{13}O)(CH_3)P(O)SC_4H_9-n$ were determined at 25.0°C.

For the compound with the positively charged leaving group the dependence of the rate of its hydrolysis upon the ionic strength of the medium was investigated.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К ОРГАНОКСИЭТИЛЕНАМ.
XI. ПРОЯВЛЕНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С БЕНЗОЛОМ В СПЕКТРАХ ПМР. ВЛИЯНИЕ
СТРОЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Б.А.Трофимов, Г.А.Калабин, О.Н.Вылегжанин

Иркутский институт органической химии СО АН СССР,
Иркутск

Поступило 26 октября 1971г.

Разность химических сдвигов (ХС) винильных протонов $\text{CH}_2=\text{CNOX}$ в бензоле и циклогексане ($\Delta\delta$), принятая за меру специфического взаимодействия органооксиэтилена с бензолом, зависит от строения фрагмента X. Изменения $\Delta\delta$ хорошо описываются линейными корреляционными уравнениями, в которых аргументами являются индукционные, гиперконъюгационные и стерические константы фрагмента X. В наибольшей степени $\Delta\delta$ зависит от индукционного эффекта (доноры усиливают взаимодействие). Лучшие корреляции получены для одного из β -протонов (в цис-положении по отношению к кислороду) и α -протона. Результаты согласуются с предположением об участии в комплексобразовании атома кислорода.

При изучении температурных зависимостей ХС винильных протонов в CCl_4 , циклогексане и бензоле получены новые доказательства конформационной неоднородности органооксиэтиленов. Изменения ХС с температурой в бензоле обусловлены как изменениями населенности конфор-

маций, так и температурной зависимостью константы нестойкости комплекса органооксиэтилена с бензолом.

Уже отмечалось¹, что из всех возможных конформаций алкоксиэтиленов, по-видимому, наиболее реакционноспособной является менее сопряженная. Изучение влияния среды на реакционную способность и спектральные характеристики органооксиэтиленов подтверждает это предположение. Так, в бензоле и других ароматических растворителях скорость электрофильного присоединения этанола к этоксиэтилену в несколько раз выше, чем в насыщенных углеводородах¹. В ИК-спектрах при переходе к бензольным растворам наблюдается перераспределение интенсивности компонент валентных колебаний C=C связи этоксиэтилена в пользу неплюсской конформации. В спектрах ПМР растворов этоксиэтилена в ароматических растворителях имеет место отчетливое аномальное смещение сигналов протонов $\text{CH}_2=$ в слабое поле¹. Свободная энергия этоксиэтилена в бензоле оказывается повышенной ровно настолько, насколько возрастает его реакционная способность в этом же растворителе² (по сравнению с циклогексаном). Все это можно удовлетворительно объяснить специфическим взаимодействием виниловых эфиров с ароматическими системами, сопровождающимся увеличением доли менее сопряженной конформации.

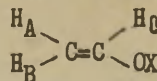
Мы продолжили изучение специфического взаимодействия органооксиэтиленов с бензолом методом спектроскопии ПМР. Результаты этих исследований* излагаются в настоящем сообщении.

В таблице I представлены характеристики спектров ПМР ряда органооксиэтиленов в четыреххлористом углероде, циклогексане и бензоле при разных температурах. Уже качественное рассмотрение таблицы показывает, что аномальное влияние бензола (дезэкранирование винильных протонов) отчетливо проявляется для всех виниловых эфиров, у которых X - алкил, причем, чем большей донорной способностью обладает

* Подробно см. в диссертации Г.А.Калабина (Иркутский университет, 1971 г.).

Таблица I

Зависимость химических сдвигов (ХС) и констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) винильных протонов органооксиэтиленов от растворителя и температуры



№	X	Растворитель	T, °C	ХС, м.д.			КССВ, гц			ХС Δ -протонов радикала X, м.д.
				δ_A	δ_B	δ_C	$-\int_{AB}$	\int_{AC}	\int_{BC}	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	C ₂ H ₅	CCl ₄	+ 72	3,86	4,03	6,31	1,8	7,0	14,6	3,65
		"-	+ 25	3,86	4,02	6,35				3,67
		"-	- 20	3,86	3,99	6,38				3,64
		C ₆ H ₆	+ 72	3,93	4,15	6,40	1,8	6,9	14,4	3,45
		"-	+ 25	3,94	4,12	6,42				3,39
		"-	+ 10	3,94	4,10	6,44				
		C ₆ H ₁₂	+ 72	3,86	4,06	6,34	1,8	7,0	14,6	3,66
		"-	+ 25	3,85	4,03	6,37				3,63
		"-	+ 10	3,85	4,01	6,39				
2	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₆	+ 25	3,94	4,14	6,40	1,8	7,0	14,3	3,35
		C ₆ H ₁₂	+ 25	3,84	4,03	6,38	1,7	6,9	14,5	3,55

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3	i-C ₃ H ₇	CCl ₄	+ 72	3,91	4,11	6,13				
		"-	+ 25	3,88	4,09	6,15				
		"-	- 20	3,85	4,07	6,17				
4	n-C ₄ H ₉	CCl ₄	+ 25	3,87	4,04	6,38	1,8	7,0	14,2	3,61
		C ₆ H ₆	+ 25	3,94	4,16	6,42	1,8	6,9	14,1	3,44
		C ₆ H ₁₂	+ 25	3,85	4,04	6,38	1,8	6,9	14,3	3,60
5	i-C ₄ H ₉	CCl ₄	+ 72	3,85	4,04	6,34				3,39
		"-	+ 25	3,85	4,01	6,36	1,7	7,0	14,2	3,35
		"-	- 20	3,84	3,98	6,40				3,33
		C ₆ H ₆	+ 72	3,91	4,19	6,39				3,27
		"-	+ 25	3,93	4,15	6,38	1,7	6,9	14,1	3,22
		"-	+ 10	3,95	4,14	6,33				3,19
		C ₆ H ₁₂	+ 72	3,84	4,06	6,35				3,35
		"-	+ 25	3,83	4,03	6,36	1,7	7,1	14,3	3,34
		"-	0**	3,83	4,01	6,37				3,34
		CCl ₄	+ 72	3,90	4,27	6,30				
		"-	+ 25	3,88	4,24	6,31	<0,2	6,3	13,8	1,25***
		"-	- 20	3,86	4,22	6,32				1,25
		C ₆ H ₆	+ 72	4,04	4,56	6,34	0,3			1,08
		"-	+ 25	4,07	4,62	6,33	<0,2	6,3	13,6	1,06

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
6	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₆	0**	4,08	4,64	6,32						
		C ₆ H ₁₂	+ 72	3,90	4,30	6,32	0,3					
		"-	+ 25	3,90	4,30	6,33	<0,2	6,3	13,7			
		"-	0**	3,90	4,30	6,33						
7	CH=CH ₂	CCl ₄	+ 72	4,20	4,50	6,37						
		"-	+ 25	4,21	4,51	6,38						
		"-	- 20	4,23	4,52	6,39						
		C ₆ H ₆	+ 72	4,04	4,50	6,17						
		"-	+ 25	4,03	4,50	6,13						
		C ₆ H ₁₂	+ 72	4,14	4,48	6,35						
		"-	+ 25	4,14	4,48	6,34						
8	(CH ₂) ₂ OCH=CH ₂	CCl ₄	+ 80	3,94	4,14	6,36					3,84	
		"-	+ 25	3,95	4,11	6,40	2,2	7,1	14,4		3,84	
		"-	- 15	3,95	4,09	6,44					3,83	
		C ₆ H ₆	+ 80	3,91	4,14	6,30						3,59
		"-	+ 25	3,91	4,09	6,35	2,1	7,1	14,2		3,50	
		"-	+ 8	3,91	4,06	6,38						3,47
		C ₆ H ₁₂	+ 80	3,91	4,13	6,35						
		"-	+ 25	3,91	4,10	6,38	2,2	7,1	14,3			
		"-	+ 5	3,91	4,08	6,40						3,79

	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
9	(C ₆ H ₅) ₂ Cl	CCl ₄	+ 25	4,02	4,16	6,39	2,2	6,7	13,9	3,88	
		C ₆ H ₆	+ 25	3,88	4,00	6,23	2,2	6,7	13,8	3,34	
		C ₆ H ₁₂	+ 25	3,97	4,12	6,36	2,2	6,7	13,9	3,82	
10	(C ₆ H ₅) ₂ Br	CCl ₄	+ 72	3,98	4,16	6,34					3,96
		"-	+ 25	3,99	4,13	6,37	2,1	7,0	14,5	3,95	
		"-	- 20	4,01	4,12	6,40					3,96
		C ₆ H ₆	+ 72	3,88	4,05						3,42
		"-	+ 25	3,86	3,98		2,0	7,1	14,4	3,39	
		"-	+ 10	3,85	3,94						3,37
		C ₆ H ₁₂	+ 72	3,93	4,12	6,30					3,90
		"-	+ 25	3,93	4,09	6,34	2,1	7,1	14,6	3,90	
		"-	0**	3,94	4,08	6,36					3,90

* 0,05 М растворы; внутренний стандарт - тетраметилсилан, спектрометр НА - 100-D, " Varian " США, 100 мгц; ХС измерены с точностью $\pm 0,005$ м.д., КССВ - $\pm 0,1$ гц.

** Переохлажденные растворы.

*** Для эфира 6 приведены ХС протонов метильных групп.

радикал, тем ярче выражен эффект. Виниловые эфиры, содержащие полярные заместители (Br, Cl), и дивиниловый эфир обнаруживают при переходе к бензолу эффект обратного знака. Неожиданно слабо выражено влияние растворителя для 1,2-бис-(винилокси)этана. Видимо, в этом случае взаимно компенсируются два эффекта: аномальный - для одной винилоксигруппы, участвующей во взаимодействии, и чисто анизотропный эффект обратного знака - для второй. Аналогичные воздействия со стороны бензола испытывает, по-видимому, и простой дивиниловый эфир, с той лишь разницей, что в силу другой (более жесткой) геометрии вторая его винильная группа, вероятно, в большей степени подвержена анизотропному экранированию. Специфически взаимодействующая винилоксигруппа в этом соединении испытывает меньший дезэкранирующий эффект, т.к. заместитель при ней обладает наименьшей донорной способностью из всех рассмотренных (по шкале σ^+ Гафта). Для 2-хлор- и 2-бромэтилвиниловых эфиров "нормальное" взаимодействие, хорошо известное³ для алкилгалогенидов в растворах бензола, судя по данным таблицы I, более значительно, и это приводит к превышению эффекта экранирования.

Приняв за меру интенсивности специфического взаимодействия органооксиэтилена с бензолом разность $\Delta \delta_i = \delta_i^b - \delta_i^c$, где δ_i^b и δ_i^c - химические сдвиги винильных протонов при 25° в C_6H_6 и C_6H_{12} соответственно, можно попытаться найти количественную связь между "бензольным" эффектом и строением алкоксиэтилена в виде уравнения множественной регрессии, где коррелируемой функцией является $\Delta \delta_i$, а факторами - аргументами - постоянные заместителей (σ^+ , Δn , E_s^0). Методом наименьших квадратов по программе многопараметровой корреляции обрабатывались (ЭВМ БЭСМ-4) две выборки: полный набор (I) - данные для всех эфиров (табл. I) и сокращенный (II) - эфиры с алкильными заместителями, не содержащими гетероатомов и кратных связей. Оказалось (табл. 2), что даже для полного набора специфическое взаимодействие бензола с виниловыми эфирами хорошо описывается многопараметровой корреляцией

с учетом всех привлеченных постоянных. Получены следующие уравнения регрессии:

$$\Delta \bar{\delta}_B = -0,0090(0,0214)/6,6 \cdot 10^{-5} / - 0,450(0,026)/1,7 \cdot 10^{-4} / \cdot \sigma^* + 0,0585(0,0075)/1,4 \cdot 10^{-5} / \cdot \Delta n + 0,0211(0,0127)/5,7 \cdot 10^{-5} / \cdot E_s^0$$

$$R = 0,990, \quad S_0 = 0,0214 \quad (1)$$

$$\Delta \bar{\delta}_C = 0,0548(0,0198)/6,6 \cdot 10^{-5} / - 0,317(0,024)/1,7 \cdot 10^{-4} / \cdot \sigma^* - 0,0283(0,0069)/1,43 \cdot 10^{-5} / \cdot \Delta n + 0,0176(0,0118)/5,65 \cdot 10^{-5} / \cdot E_s^0$$

$$R = 0,975, \quad S_0 = 0,0198 \quad (2)$$

В круглых скобках (здесь и далее) даны дисперсии коэффициентов, в квадратных – вклады в эти дисперсии, обусловленные ошибкой эксперимента. Последние определялись аналогично описанному в предыдущем сообщении⁴. Как можно видеть, вклады, обусловленные ошибкой эксперимента, на несколько порядков меньше общих дисперсии. Это означает (при условии, что константы заместителей достаточно точны), что не все виды влияния радикала X на величину $\Delta \bar{\delta}$ учитываются данным набором аргументов.

Для протона H_A в случае набора 1, как показывают величины коэффициентов множественной корреляции R (табл. 2), зависимости $\Delta \bar{\delta}$ от σ^* , Δn и E_s^0 менее точны.

Оценка значимости коэффициентов при аргументах по Стьюденту, как это сделано в⁴, позволяет переписать уравнения 1 и 2 следующим образом:

$$\Delta \bar{\delta}_B = -0,45 \sigma^* + 0,06 \Delta n \quad (1^I)$$

$$\Delta \bar{\delta}_C = 0,05 - 0,32 \sigma^* - 0,03 \Delta n \quad (2^I)$$

Наибольшие отклонения от линии регрессии дает 1,2-бис(винилокси)этан (в 1,5 и 2 раза больше средней выборочной дисперсии, S_0 , для $\Delta \bar{\delta}_B$ и $\Delta \bar{\delta}_C$ соответственно) и 2-бромэтилвиниловый эфир (в 1,2 раза больше S_0). Хотя эти отклонения и не превышают доверительный интервал величин

$\Delta \bar{\delta}$, все же они достаточно велики, чтобы говорить о возможном нарушении однородности взаимодействия. Это подтверждает предположения, уже сделанные выше применительно к этим случаям на основании чисто качественных рассуждений.

Таблица 2

Коэффициенты парной (γ) и множественной (R) корреляций разностей $\Delta\delta_i$ с постоянными заместителями в органиксоксиэтиленах, $\text{H}_A > \text{C}=\text{C} < \text{H}_C$
 (Δn и E_s^0 взяты как в работе⁴) $\text{H}_B > \text{C}=\text{C} < \text{Ox}$

Функция	Аргументы	γ						R		S_0	
		σ^*		Δn		E_s^0		I	II	I	II
		I	II	I	II	I	II				
$\Delta\delta_A$	$\sigma^*, \Delta n, E_s^0$							0,760	0,927	0,03	0,012
	$\sigma^*, \Delta n$	0,348	0,987					0,644	0,972	0,03	0,008
	σ^*, E_s^0			- 0,725	- 0,913	0,252	0,836	0,353	0,974	0,05	0,008
	$\Delta n, E_s^0$							0,419	0,942	0,05	0,01
$\Delta\delta_B$	$\sigma^*, \Delta n, E_s^0$							0,990	0,990	0,02	0,01
	$\sigma^*, \Delta n$	0,923	0,986					0,974	0,989	0,03	0,007
	σ^*, E_s^0			0,540	0,987	- 0,459	- 0,877	0,889	0,979	0,07	0,003
	$\Delta n, E_s^0$	-	-					0,548	0,973	0,14	0,019
$\Delta\delta_C$	$\sigma^*, \Delta n, E_s^0$							0,975	0,769	0,02	0,01
	$\sigma^*, \Delta n$	0,909	0,755					0,948	0,699	0,03	0,02
	σ^*, E_s^0			- 0,135	0,722	- 0,281	0,739	0,921	0,696	0,04	0,03
	$\Delta n, E_s^0$	-	-					0,114	0,656	0,1	0,03

То, что нарушения корреляции не столь значительны, как следовало бы ожидать исходя только из качественного рассмотрения, может указывать на существование таких зависимостей конкурирующего "нормального" эффекта от строения заместителя, которые по величине коэффициентов близки, а по знаку обратны зависимостям, обнаруженным для аномального эффекта.

При сокращении выборки (набор II) качество корреляции для протонов H_A и H_B несколько повышается, но для H_C становится хуже. Зависимость смещений $\Delta\delta_A$ и $\Delta\delta_B$ от строе-

ния эфира наилучшим образом (в смысле значимости коэффициентов регрессии) описывается в этом случае уравнениями:

$$\Delta \delta_B = -0,04 - 1,49\sigma^* + 0,05 E_s^0, R = 0,979, S_0 = 0,003 \quad (3)$$

$$\Delta \delta_A = -0,06 + 0,21\sigma^* + 0,03 E_s^0, R = 0,974, S_0 = 0,008 \quad (4)$$

Значительный вклад в смещения $\Delta \delta_i$ во всех случаях (ур-ия 1-4) дает индукционный член. Таким образом, интенсивность специфического взаимодействия эфиров $\text{CH}_2=\text{CHOX}$ с бензолом определяется в большой степени электроно-донорными свойствами радикала X (хотя стерический эффект для выборки II существенен). По-видимому, эфир выступает в качестве донорного партнера, а центром взаимодействия является атом кислорода. В противоположность протонам винильной группы α - и β -протоны радикала X в бензольных растворах претерпевают дополнительное экранирование (на 0,3 - 0,5 м.д.), причем их химический сдвиг явно зависит от температуры (таблица I), увеличиваясь с ее повышением и приближаясь к величине химического сдвига в инертных растворителях. Это - еще одно подтверждение участия эфира в специфическом взаимодействии (комплексообразовании) с бензолом. Логично считать, что β -протоны винильной группы подвержены примерно такому же экранирующему эффекту, что и β -протоны радикала X, но нарушение p- π -взаимодействия в винилоксигруппе вследствие участия неподеленных электронов кислорода в комплексообразовании с избытком компенсирует это экранирование. Если учесть, что β -протоны винильной группы органоксиэтиленов за счет p- π -сопряжения сдвинуты приблизительно на 1 м.д. в сильное поле по сравнению с этиленом и что, согласно², этоксиэтилен повышает свою свободную энергию при переходе из циклогексана в бензол на 1 ккал/моль, то энергия сопряжения в этоксиэтилене, ориентировочно оцененная по суммарному эффекту дезэкранирования, равняется 2-3 ккал/моль.

Изменения химических сдвигов протонов насыщенных эфиров (см. табл. 3) при переходе от растворителя CCl_4 к бензолу позволяет предполагать наличие специфического взаимо-

действия и в этом случае.

Соответствующие эфиры, по-видимому, занимают такую ориентацию по отношению к бензольному кольцу, что один из радикалов попадает в область экранирования, а другой - в область дезэкранирования, причем первый эффект, в некоторой степени преобладает. Все полученные данные хорошо укладываются в рамки такой модели взаимодействия, согласно которой неподеленные электронные пары атома кислорода (в состоянии sp^3 гибридизации или близкой к ней) перекрываются с разрыхляющими орбиталями бензола.



Таблица 3

Влияние бензола на химические сдвиги протонов простых насыщенных эфиров

Эфир	Растворитель	Т, °С	Химический сдвиг, м.д.	
			CH ₂	CH ₃
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	CCl ₄	80	3,37	1,13
		- 15	3,34	1,15
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	C ₆ H ₆	80	3,30	1,09
		+ 5	3,24	1,10
C ₂ H ₅ OC ₄ H ₉ -t	CCl ₄	20	3,26	1,03 1,08
				1,03 0,99
	C ₆ H ₆	20	3,11	

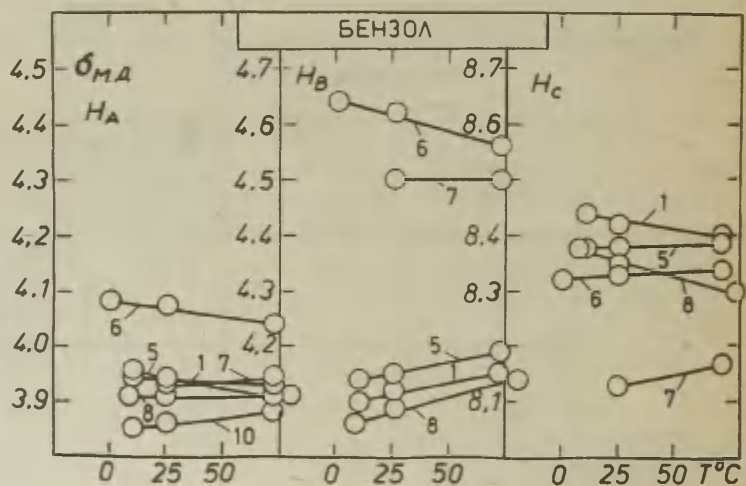
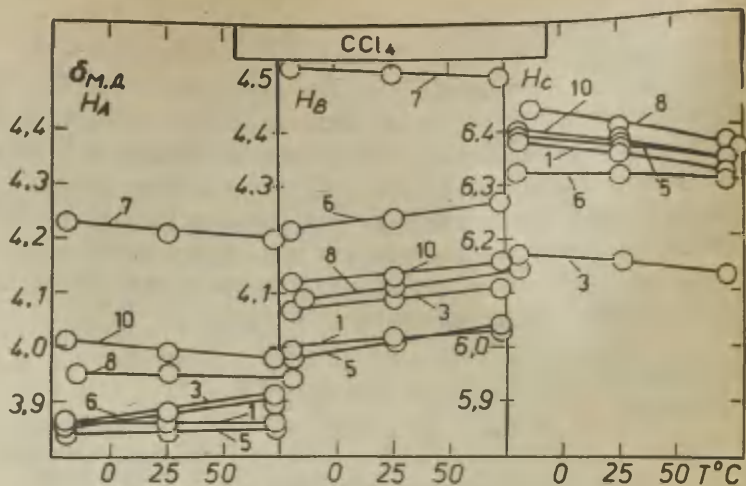


Рис. I. Температурные зависимости χ С винильных протонов органосилиленов в CCl_4 и в бензоле. Номера кривых соответствуют номерам эфиров в таблице I.

Соотношения I-4 при отсутствии надежных корреляций химических сдвигов H_A , H_B , H_C с постоянными заместителей^{4,5} ясно показывают, что зависимости химических сдвигов винильных протонов от реакционной способности и строения органооксиэтиленов, обнаруженные в работе⁶ для растворов в толуоле, в действительности относятся к свободной энергии комплексообразования эфира с толуолом. На рис. I изображены температурные зависимости химических сдвигов протонов винильной группы для различных эфиров в CCl_4 и C_6H_6 (по данным табл. I). В CCl_4 сигналы β -протонов с ростом температуры в основном смещаются в слабое, а α -протонов - в сильное поле (исключение - β -оромэтилвиниловый и дивиниловый эфиры, у которых следует ожидать наличия иных конформаций). Это соответствует повышению вклада более богатой энергией неплоской конформации. Наиболее чувствителен к температуре химический сдвиг протона, находящегося в цис-положении к алкоксигруппе - это и должно иметь место, т.к. винилалкиловые эфиры существуют в основном в виде цис-конформации. Возрастание некопланарности естественно будет в первую очередь сказываться на экранировании протона в цис-положении к атому кислорода вследствие анизотропных эффектов связи O-X и неподеленных электронных пар кислорода.

Эти данные по существу - первое подтверждение наличия вращательной изомерии виниловых эфиров, полученное с помощью спектроскопии ЯМР. Неоднократные попытки Финей с соавт.^{8,9} найти такое подтверждение были менее удачными. Анализ графиков (рис. I) и данных таблицы I приводит к выводу, что японские исследователи, имея дело с растворами виниловых эфиров в толуоле¹⁰, наблюдали температурные изменения химических сдвигов, фактически обусловленные не столько изменениями заселенности конформаций, сколько температурной зависимостью константы нестойкости комплексов "органоксиэтилен - толуол". Их утверждение¹⁰ об идентичности изменений химических сдвигов протонов винильной группы в CCl_4 и толуоле, как ясно видно из рис. I и табл. I, нельзя считать полностью соответствующим действительности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А.Трофимов, А.С.Агавин, О.Н.Вылегжанин, Г.А.Калабин, Изв. АН СССР, сер.хим., 1969, 1602.
2. О.Н.Вылегжанин и Б.А.Трофимов, Изв. АН СССР, сер.хим., 1971, 424.
3. J.Ronaune, D.H.Williams, J.Chem.Soc., (C), 1967, 2642.
4. Б.А.Трофимов, Г.А.Калабин, О.Н.Вылегжанин, Этот выпуск стр. 943.
5. Б.А.Трофимов, Г.А.Калабин и др., Этот сборник, 6, вып. 4 (22), 919 (1969).
6. Н.Yuki, К.Hatada, М.Takeshita, J.Polym.Sci.A-1, 7, 667 (1969).
7. N.L.Owen, H.M.Seip, Chem.Phys.Let., 5, 162 (1970).
8. J.Feeney, A.Ledwith, L.H.Sutcliffe, J.Chem.Soc., 2021 (1962).
9. J.Feeney, L.H.Sutcliffe, Spectrochim.Acta, 24A, 1135 (1968).
10. К.Hatada, М.Takeshita, Н.Yuki, Tetrahedron Letters, 4621 (1968).

Electrophilic Addition to Organoxyethylenes. XI.
PMR Evidences for Vinyl Ethers Interaction with
Benzene. Effects of Structure and Temperature

B.A.Trofimov, G.A.Kalabin, O.N.Vylegjanin

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

Received October 11, 1971

S u m m a r y

The chemical shifts (CS) and the coupling constants (CC) of the vinylic protons for ten organoxyethylenes $\text{CH}_2=\text{CHOX}$ in the carbon tetrachloride, cyclohexane, and benzene solutions at various temperatures have been measured (see Table 1 in the Russian text).

The PMR spectra have been registered at 100 Mcps with the HA-100-D (Varian, US) spectrophotometer. 0.05 M solutions and $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ as internal standard have been made use of. Accuracy of the CS measurements was ± 0.005 ppm, that of the CC measurements ± 0.1 cps.

The data obtained show us that in benzene the CS values are low as compared with an inert solvent (CCl_4 , C_6H_{12}). These downfield solvent shifts should be considered unusual since so far for other vinyl compounds in benzene only up-field solvent shifts have been observed.

A weakening of the p- π conjugation degree in the vinyl-oxy group caused by a weak solute-solvent interaction may account for the deviation from the usual shift behaviour.

Differences of the CS values in benzene and cyclohexane ($\Delta\delta = \delta^b - \delta^c$, δ^b and δ^c denoting the chemical shifts of relevant protons at 25°C in benzene and cyclohexane, respectively), have been chosen as a measure of the specific interaction between organoxyethylenes and benzene. The quantity $\Delta\delta$ proved to depend strongly on the structure of the X fragment. Changes in X are well presented by linear correlations (Eqns (1)-(4)) in which inductive (σ^*), hyper-

conjugative (Δn) and steric (E_s°) constants for X serve as arguments. Eqns (1)-(4) show that $\Delta\delta$ is mainly related to the inductive effect (electron-releasing substituents bring about a stronger interaction); steric terms are found to be statistically indefinite. The best correlations have been obtained for the β -proton in the cis-position in respect to the oxygen atom, and for the α -proton.

Some correlation indices (R,r, and so coefficients for multiple correlation, fair regression; and general dispersion, respectively, are given in Table 2.

The results follow an interaction model with lone electron pairs of oxygen atom being overlapped by anti-bonding free orbitals of benzene, the latter operating as an electron acceptor (see the diagram on p.991).

The conformational differences between the different organoxyethylenes are assumed to account for the temperature dependence of the CS in CCl_4 and C_6H_{12} . The temperature dependence of the CS in benzene can be explained not only by the temperature dependence of the population of conformation but by that of the unstability constant of the complex organoxyethylene-benzene.

ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ НЕКОТОРЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ИК И ЯМР СПЕКТРОВ
И ХАРАКТЕРИСТИКАМИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БЕНЗИЛАМИНОВ

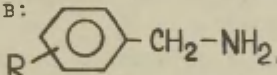
Е.В.Титов, В.И.Рыбаченко, Л.М.Капкан, А.Ю.Червинский

Донецкое Отделение физико-органической химии Института
физической химии им. Л.В.Писаржевского АН УССР

Поступило 9 ноября 1971 г.

Измерены частоты и интегральные интенсивности полос валентных колебаний N-H и химические сдвиги протонов метиленовой и аминогрупп ряда бензиламинов. Рассчитаны структурные характеристики первичной аминогруппы. Получены корреляции между спектроскопическими и реакционными параметрами. Сопоставлением ИК-спектроскопических характеристик бензиламинов и анилинов показано, что изменения частот под влиянием заместителей определяются, главным образом, индукционным эффектом, а интегральных интенсивностей - эффектом сопряжения.

Продолжая исследования строения и реакционной способности молекул, содержащих первичную аминогруппу [1], мы изучили ряд бензиламинов:



где R = p-CH₃O-, H-, p-Cl-, m-Cl-, m-Br-, m-NO₂-. Интерес к этому классу соединений связан с их структурными особенностями: заместитель R пространственно удален, что должно существенно снизить полевые взаимодействия* между R и аминогруппой, а наличие метиленовой группы препятствует сопряжению неподеленной пары электронов атома азота группы -NH₂ с π-электронной системой ядра.

В литературе мы нашли лишь два сообщения [2,3], авторы которых изучили ИК-спектры некоторых бензиламинов в диапазоне 650-4000 см⁻¹. Однако эти работы посвящены, главным образом, отнесению частот. Данных по спектроскопии ядерного

* По сравнению с алифатическими аминами.

магнитного резонанса мы не обнаружили.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры бензиламинов (растворы в CCl_4) записаны на спектрометре UR-20 (призма LiF) в области валентных колебаний N-H ($\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s,as}}$). Скорость сканирования $10 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Точность измерений частот $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Использованы разборные кюветы толщиной $10\text{--}50 \text{ мм}$. Спектральная ширина щели спектрометра $3,6 \text{ см}^{-1}$. Для исключения возможной самоассоциации бензиламинов концентрации их растворов не превышали $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Интегральные интенсивности полос поглощения определены по Буржену [4]. Площади полос, валентные углы NHN (θ), силовые постоянные связей N-H (k), σ -характер связей N-H (β^2) и электрооптические параметры ($\partial\mu/\partial q$) вычислены, как в [5, 6].

Спектры ЯМР получены на приборе ЯМР-5535 при частоте 40 Мгц . Растворитель - диметилсульфоксид (DMCO). Химические сдвиги измерены относительно гексаметилдисилоксана (ГМДС) и пересчитаны в шкалу тетраметилсилана ($\delta_{\text{ГМДС}} = \delta_{\text{ГМДС}} + 0,04 \text{ м.д.}$). Погрешности измерений не превышали $\pm 0,02 \text{ м.д.}$

Вещества были синтезированы по [7, 8] и очищены двукратной перегонкой в вакууме в токе аргона. Растворители (CCl_4 и DMCO) очищены по [9, 10] соответственно. Растворы готовили в атмосфере азота.

Расчеты, связанные с обработкой результатов, проведены по способу наименьших квадратов [11]. Электронную проводимость оценивали коэффициентом $\rho_{\text{отн}} = \rho_{\text{м}}/\rho_{\text{ст}}$, где $\rho_{\text{м}}$ и $\rho_{\text{ст}}$ - реакционные константы мостиковой и стандартной серий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные и рассчитанные величины представлены в табл. 1. Здесь же приведены значения pK_a бензиламинов в воде при 25°C , определенные нами ранее [12], и σ -постоянные заместителей. Параметры корреляционных уравнений, описывающих связь между спектроскопическими и реакционными характеристиками, приведены в табл. 2. В сопоставлении угловых коэффициентов корреляции

$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = f_1(\beta^2),$$

Таблица I

Спектроскопические и структурные характеристики некоторых бензиламинов

$\frac{N}{\nu}$	R в <chem>c1ccc(cc1)CN</chem>	$\nu_{NH_2}^s$ см ⁻¹	$A_{NH_2}^s \cdot 10^{-3}$ л.моль ⁻¹ ·см ²	$\nu_{NH_2}^{as}$ см ⁻¹	$A_{NH_2}^{as} \cdot 10^{-3}$ л.моль ⁻¹ ·см ²	θ°	$k_{NH} \cdot 10^5$ дн·см ⁻¹	β^{2*}	$\frac{\partial \mu}{\partial q_1}$ Д/Å	$\frac{\partial \mu}{\partial q_2}$ Д/Å	$\delta_{NH_2}^{**}$ м.г.	δ_{CH_2} м.г.	pK _a	σ°
1.	п-CH ₃ O-	3329	-	3395	-	107,1	6,278	0,227	-	-	-	-	9,50	-0,16
2.	H-	3330	0,59±0,03	3398	1,04±0,03	107,6	6,285	0,232	0,458	0,005	1,80	3,58	9,38	0,00
3.	п-Cl-	3333	0,52±0,03	3401	1,08±0,02	107,6	6,296	0,233	0,449	-0,012	1,94	3,60	9,20	0,27
4.	м-Cl-	3334	0,55±0,02	3402	1,16±0,03	107,6	6,300	0,232	0,461	-0,014	2,01	3,66	9,00	0,37
5.	м-Br-	3334	0,55±0,02	3403	1,16±0,02	107,9	6,302	0,233	0,462	-0,014	2,01	3,68	-	0,38
6.	м-NO ₂ -	3338	-	3407	-	108,0	6,317	0,235	-	-	-	-	8,52	0,70

*) $\chi_{\text{гипр.}} = \beta^2 \varphi_{2s} + \sqrt{(1-\beta^2)} \varphi_{2p}$, где $\beta^2 = \cos \theta / (1 - \cos \theta)$, [18].

**) Значения получены экстраполяцией на нулевую концентрацию линейных участков зависимости химических сдвигов от концентрации, как в [19].

$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = \rho_2 (\text{C}^\circ)$ и $\delta_{\text{NH}_2} = \rho_3 (\text{C}^\circ)$ с соответствующими величинами для ароматических аминов [13, 14] мы оценили проводимость ($\rho_{\text{отн.}}^{\text{CH}_2}$) электронных влияний метиленовой группой, которая оказалась равной 0,60 (по $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$); 0,50 (по $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}}$) и 0,42 (по δ_{NH_2}). Полученные величины согласуются со значением $\rho_{\text{отн.}}^{\text{CH}_2} = 0,42$, найденным из данных по константам ионизации фенилуксусных кислот [8]. Среднее же значение $\rho_{\text{отн.}}^{\text{CH}_2}$ совпадает с универсальной величиной проводимости любого однозвенного мостика, которая [15] равна 0,5^{*}). Аналогичные сравнения угловых коэффициентов корреляций интенсивностей дадут величины

Таблица 2
 Параметры корреляционных уравнений

№№ п/п	$y = \rho b + \delta$	b	ρ	r	N
1.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = \rho_1^{\text{s}} \text{C}^\circ + \delta_0$	3330, 1 \pm 0,2	10, 9 \pm 0,5	0,986	6
2.	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = \rho_2^{\text{as}} \text{C}^\circ + \delta_0$	3398, 0 \pm 0,3	12, 8 \pm 0,7	0,962	6
3.	$A_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = \rho_3^{\text{s}} \text{C}^\circ + A_0$	(0, 58 \pm 0,03) · 10 ³	(-0, 11 \pm 0,08) · 10 ³	0,776	4
4.	$A_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = \rho_4^{\text{as}} \text{C}^\circ + A_0$	(1, 03 \pm 0,03) · 10 ³	(0, 31 \pm 0,08) · 10 ³	0,941	4
5.	$\delta_{\text{NH}_2} = \rho_5^{\text{s}} \text{C}^\circ + \delta_0$	1, 80 \pm 0,02	0, 55 \pm 0,03	0,992	4
6.	$\delta_{\text{CH}_2} = \rho_6 \text{C}^\circ + \delta_0$	3, 58 \pm 0,08	0, 22 \pm 0,07	0,941	4

$\rho_{\text{отн.}}^{\text{CH}_2} = 0,02$ (по $A_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$) и 0,08 (по $A_{\text{NH}_2}^{\text{as}}$). Эти цифры отчетливо показывают, что введение метиленового мостика между бензольным ядром и аминогруппой и, следовательно, выключение неподеленной пары электронов последней из сопряжения с π -электронной системой ядра влечет за собой резкое (на порядок) уменьшение чувствительности этой спектроскопической характеристики (интегральной интенсивности) к электронным влияниям замест-

^{*}) Химический сдвиг метиленовой группы под влиянием электроакцепторных заместителей увеличивается (см. №6, табл.2). Однако его изменение много меньше, чем для протонов аминогруппы (№5). Последнее, очевидно, связано с большей поляризуемостью связей N-H.

тителей. Полученные данные позволяют не только прийти к заключению о том (ср., напр., [16]), что изменения частот валентных колебаний аминогруппы под влиянием заместителей более чувствительны к эффектам, передача которых осуществляется по индукционному механизму, а интегральные интенсивности регистрируют, в основном, электронное влияние заместителей, передающееся посредством сопряжения, но и количественно охарактеризовать эти различия. Такой вывод согласуется с данными Катрицкого с сотр. [20], которые установили наличие линейных корреляций между величинами интегральных интенсивностей полос поглощения некоторых колебаний бензольного кольца в ИК-спектрах моно- и дизамещенных бензола и $(\sigma_R^o)^2$.

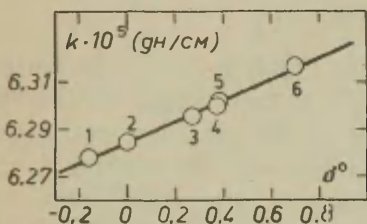


Рис. 1. Зависимость силовых постоянных связей N-H от σ^o -постоянных заместителей.

Представляло также интерес сопоставить соответствующие реакционные постоянные для бензил- и алкиламинов [17]. Можно было ожидать, что $\rho_{отн.}$ в этом случае должны отражать структурное подобие этих двух групп соединений и быть близкими к единице. Оказалось, что $\rho_{отн.} = \rho_{бензиламины}^o / \rho_{алкиламины}^{st} = 1,50$ (по $\sqrt{v_{NH_2}^s}$); $1,10$ (по $\sqrt{v_{NH_2}^{as}}$); $1,30$ (по $A_{NH_2}^s$) и $0,55$ (по $A_{NH_2}^{as}$).

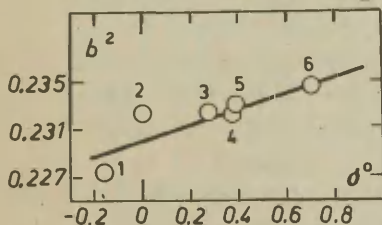


Рис. 2. Зависимость S-характера АО азота от σ^o -постоянных заместителей.

Отклонение полученных величин от единицы следует приписать, по-видимому, эффектам полевого взаимодействия между заместителями и аминогруппой в случае алкиламинов.

Отметим в заключение, что данные этой работы позволяют

легко проследить, как с ростом электроноакцепторности заместителей R прочность связей N-H и их полярность увеличивается. Об этом свидетельствует возрастание силовых постоянных k_{N-H} (рис.1), электрооптических параметров $\frac{\partial \mu}{\partial q}$,^{*} и химических сдвигов сигналов аминпротонов (табл.1). Указанные изменения в структуре аминогруппы обусловлены ростом s-характера орбиталей N-H связей (рис.2) и уменьшением заряда на атоме азота, о чем говорит уменьшение основности бензил-аминов с ростом σ° (табл.1).

Авторы благодарны В.А.Пальму за то, что он привлек их внимание к работам А.Р.Катрицкого, указанным в списке литературы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.В.Титов, Л.М.Литвиненко, Н.Ф.Левченко, Н.А.Измайлов, Укр.хим.ж., 27, 481(1961); Л.М.Литвиненко, Е.В.Титов, Р.С.Чешко, М.В.Шавинская, В.И.Рыбаченко, ЖОрХ, 2, 1857 (1966); Е.В.Титов, М.В.Поддубная, Л.М.Капкан, ТЭХ, 6, 660(1970); Е.В.Титов, В.И.Рыбаченко, ТЭХ, 7, 212(1971).
2. R.Leysen, J.Rysselberge, Spectrochim.acta, 19, 237(1963).
3. R.Leysen, J.Rysselberge, Spectrochim.acta, 19, 243(1963).
4. D.Ramsay, J.Amer.Chem.Soc., 74, 72(1952); D.Bourgin, Phys.Rev., 1927(794).
5. Е.В.Титов, М.В.Поддубная, Л.М.Литвиненко, ТЭХ, 2, 271(1966).
6. Л.А.Грибов, Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул, М., Изд-во АН СССР, 1963.
7. Н.К.Кочетков, Н.В.Дудыкина, ЖОХ, 26, 2612(1956).
8. В.А.Дадали, Диссертация, Донецк, 1969.
9. А.Вайсбергер и др., Органические растворители, М., ИЛ, 1958.
10. D.Martin, A.Welse, H.Niclas, Angev.Chem., 79, 340(1967).
11. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов, Изд-во РГУ, 1966.
12. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, А.М.Воловик, Е.В.Титов, Реакц.способн.орган.соедин., 2, в.3(9), 75(1966).

* $\frac{\partial \mu}{\partial q_2}$ характеризует степень участия в колебании соседней связи [67].

13. Е.В.Титов, Л.М.Литвиненко, Н.А.Измайлов, Укр.хим.ж., 27, 87(1961); М.В.Поддубная, Диссертация, Харьков, 1971.
14. В.Lynch, В.McDonald, I.Webb, Tetrahedron, 24, 3595(1968).
15. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., "Химия", 1967.
16. Ю.П.Егоров, Диссертация, Киев, 1965, стр.58.
17. Е.В.Титов, М.В.Поддубная, ТЭХ (в печати).
18. S.Mason, J.Chem.Soc., 1958(3619).
19. Н.М.Шапетько, Л.К.Васянина, Д.Н.Шигорин, ЖСХ, II, 540(1970).
20. R.Brownlee, A.Katritzky, R.Topsom, J.Am.Chem.Soc., 88, 1413(1966); A.Katritzky, R.Topsom, Angew.Chem., 82, 106 (1970).

The Study of the Relation between Some Parameters
of the IR and NMR Spectra and Reactivity Charac -
teristics of Benzylamines

E.V.Titov, V.I.Rybatchenko, L.M.Kapkan,
A.Y.Chervinsky

Donetsk Branch of Physico-Organic Chemistry,
L.V.Pissarzhevsky Institute of Physical Che -
mistry, A.S. of the Ukr. S.S.R., Donetsk

Received November 9, 1971

S u m m a r y

Frequencies ν and integrate intensities A of the N-H stretching vibrations, chemical shifts δ of the protons of the methylen and amino groups of some benzyl amines have been measured; valence HNH angles θ° , electro-optical parameters $\partial\mu/\partial q$ of the N-H stretching vibra - tions, force constants k and s-character b^2 of the N-H bands were calculated (see Table 1 in the Russian text). The correlation equations of the spectroscopic parameters and reactivity characteristics were obtained (see Table 2). It was shown that the changes in the N-H stretching fre - quencies are mainly determined by the inductive effect, and those in the integrate intensities only by the reso - nance effect. It has been established that the electron - withdrawing substituents increase the N-H band force (see Fig.1) and the s-character of the N-H bond orbitals (see Fig.2).

ГИДРОЛИЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ С ПЕРЕМЕННОЙ СПИРТОВОЙ ЧАСТЬЮ

С. В. Богатков, Л. А. Кундрюцкова, Л. В. Пономаренко, Е. М. Черкасова

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, М. Пироговская, д. 1.

Поступило 15 ноября 1971 г.

Спектрофотометрическим методом изучена скорость щелочного гидролиза сложных эфиров C_6H_5COOR в 30% /вес./ этиловом спирте при 25 и 60°. Изученные соединения распадаются на две серии — с электроотрицательными R и с углеводородными R, причем первые характеризуются большей чувствительностью к индукционному эффекту и меньшей — к стерическим влияниям. Выдвинуты предположительные объяснения наблюдаемых закономерностей.

Щелочной гидролиз сложных эфиров — одна из наиболее изученных в количественном отношении реакций. Однако влияние структуры спиртовой компоненты сложного эфира на его реакционную способность остается далеко не ясным. С одной стороны, Хэнкок¹ показал, что кинетические данные по гидролизу ацетатов, бензоатов и лактатов серии спиртов удовлетворительно $\rho = 0.97-0.98$ подчиняются расширенному уравнению Тафта /I/, и что корреляция еще значительно улучшается $\rho = 0.992-0.997$ при введении дополнительного члена, учитывающего число "шести атомов"².

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta \cdot E_s \quad /I/$$

С другой стороны, ряд авторов, не получив хороших корреляций по уравнению /I/, сделали вывод о неприменимости констант E_s и σ^* для оценки влияния заместителей в алкильной части

сложных эфиров ^{3,4}, Попытка получить новые константы E_s^{alk} оказалась безуспешной ³, и Роберто ⁴ выдвинул предположение о нерегулярности передачи полярного влияния через атом кислорода. В то же время Палм ⁵, используя данные Хэнкока, показал, что характеризующий эту передачу коэффициент Z_0^* не только постоянен, но и близок к $Z_{CH_2}^*$. Удовлетворительное постоянство Z_0^* было недавно подтверждено Бельским ⁶ еще на ряде примеров. Кроме того, в работе ⁷ была найдена хорошая корреляция между $e_s K/K_0$ для ряда реакций гидролиза сложных эфиров с переменной спиртовой частью, и, следовательно, соотношение индукционных, стерических и прочих влияний остается в этих сериях примерно постоянным. Все это заставляет думать что причиной нарушения корреляции в ряде реакционных серий является не непригодность E_s и \mathcal{G}^* -констант, а другие факторы, в первую очередь использованный набор заместителей R . В большинстве изученных серий в спиртовой части варьировались только углеводородные заместители, для которых, как показано Коппелем ⁸, \mathcal{G}^* и E_s увязаны в общую корреляцию, что приводит к взаимозависимости ρ^* и δ и делает невозможным их надежное раздельное определение. Кроме того, очень малый диапазон изменения $\mathcal{G}^*/0.3$, а если исключить из рассмотрения эфиры с $R = \text{трет-Бу}$, гидролиз которых может проходить по аномальному пути алкил-кислородного расщепления, то 0.2/ также не позволяет определить точно ρ^* . Эти факторы, по видимому, и являются главными причинами неудач корреляций ^{3,4} и ряда других. Введение хотя бы нескольких электроотрицательных заместителей, расширяющих диапазон \mathcal{G}^* и не подчиняющихся соотношению Коппеля, заметно улучшает положение — именно такие серии и были с успехом рассмотрены в ^{1,7}. Более того, недавно ¹⁰ опубликована корреляция скорости щелочного гидролиза 7 метакрилатов с \mathcal{G}^* в диапазоне от -0.1 до 0.76, выполняющаяся даже без учета стерического фактора — по видимому, вклад его в подобных реакционных сериях невелик. Наконец, в случае бензиловых эфиров ^{11,12}, для которых \mathcal{G}^* является единственным переменным параметром, наблюдаются очень хоро-

шие корреляции.

Таким образом, щелочной гидролиз сложных эфиров с переменной спиртовой частью достаточно хорошо описывается уравнением Тафта, если все или хотя бы некоторые заместители являются электроотрицательными. В последнем случае, однако, возникает вопрос о правомерности совместного рассмотрения углеводородных и электроотрицательных заместителей, как известно, принципиально отличающихся по механизму влияния на реакционный центр ^{5,13}. В связи с этим мы изучили скорость щелочного гидролиза серии бензоатов C_6H_5COOR /I-IX/, содержащих как углеводородные, так и электроноакцепторные R, с целью более подробно рассмотреть возможности приложения корреляционного анализа к подобной серии, поскольку в литературе такие данные отсутствуют.

Методика эксперимента.

Бензоат цианкарбинола /IX/ синтезировали из параформа, KCN и хлористого бензоила в воде /I0-I2⁰, 2 часа/^{I4}, остальные бензоаты - из соответствующих спиртов и хлористого бензоила в присутствии триэтиламина /0-I5⁰, 5-I6 час./ и очищали двукратной вакуумной перегонкой. Чистоту подтверждали УФ-спектрами, тонкослойной /Ac₂O₃, эфир-бензол, 2:1/ и газожидкостной хроматографией /ЛХМ-7А, колонка 1м x 6мм с 7% ПЭГ на целите 545, I75-I90⁰, 80-I00 мл He в мин./ . Свойства всех полученных эфиров приведены в табл. I.

Гидролиз проводили в 50% /вес./ водном этиловом спирте при ионной силе $\mu = 0.1$ /KCl/. В случае относительно мало реакционно-способных эфиров /I-VIII/ реакцию проводили при pH II-I3 в кювете спектрофотометра СФ-4А по методике ^{I5}, $C_{O}^{эф} = 4 \cdot 10^{-4}$ М. В случае весьма реакционно-способного /IX/ реакцию проводили при pH 7-I0, которое поддерживали при помощи рН-стата ЛПМ-60М ^{I6}, $C_{O}^{эф} = 4 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$ М. Контроль за ходом реакции осуществляли спектрофотометрическим методом ^{I5, I6}. Формулы для расчета степени превращения приведены в ^{I7}, методика определения C_{OH} и расчота констант - в ^{I5}.

Во всех случаях наблюдаемая константа I порядка $K_{набл}$

Физико-химические свойства и скорость гидролиза бензоатов
 C_6H_5COOR (в 30% этиловом спирте, $\mu = 0.1$)

Таблица I

№ №	X	Т. кип. в °С/мм	$n_D^{20^\circ}$	Чистота по данным ГЖХ	Результаты кинетических исследований				G^*	$-E_s^0$ для R	$-E_s^0$ для RCH ₂
					$K_{II} 10^2$ л/моль.сек		$E_{акт}$	ρ_A			
					25°	60°					
I	цикло- C_6H_{11}	159-63/20	1.5222	99.8	0.138 ± 0.007	1.10 ± 0.05	11.7	5.7	-0.15	1.19	1.18
II	изо- C_5H_{12}	141-2/20	1.4930	99.8	0.43 ± 0.02	3.5 ± 0.2	11.9	6.3	-0.16	0.55	0.52
III	C_2H_5	96-7/20	1.5057	99.9	0.83 ± 0.03	5.8 ± 0.2	11.0	5.9	-0.10	0.27	0.56
IV	CH_3	75-5.5/8	1.5178	99.9	1.53 ± 0.08	10.7 ± 0.3	11.0	6.2	0	0	0.27
V	$CH_2CH_2C_6H_5$	114-6/0.14	1.5565	99.6	1.55 ± 0.08	13.5 ± 0.7	12.3	7.2	0.08	0.58	0.65
VI	$CH_2C_6H_5$	113-3/0.2	1.5664	99.3	1.42 ± 0.09	14.7 ± 0.7	13.2	7.8	0.215	0.71	0.58
VII	$CH_2CH_2OC_2H_5$	73-6/0.13	1.5049	99.8	1.6 ± 0.15	13.7 ± 0.5	12.2	7.1	0.23	0.97	0.62
VIII	CH_2CH_2Cl	88-9/0.5	1.5269	99.6	1.7 ± 0.15	14.8 ± 0.7	12.3	7.2	0.385	1.10	0.64
IX	$CH_2C \equiv N$	141-4/11	1.5310	99.9	39 ± 7	320 ± 45	11.9	8.3	1.30	0.13	0.40

хорошо воспроизводилась как по ходу опыта, так и при варьировании $S_0^{\text{эф}}$, подтверждая первый порядок по эфиру. Среднеквадратичная ошибка при этом не превышала 8%, за исключением пинаметилбензоата /IX/, характеризовавшегося большим разбросом данных. Среднеквадратичная ошибка для него составляет 14%, однако мы полагаем, что среднее значение K все же достаточно надежно. Для всех эфиров наблюдался также первый порядок по щелочи /в том числе для этилбензоата он был проверен в диапазоне 10-кратного изменения $S_{\text{OH}}/$.

Все полученные нами данные приведены в табл. I. Там же приведены использованные значения S^* и E_s^0 , для большинства R взяты в ¹⁸. E_s^0 для $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ принято равным с E_s^0 для $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, по аналогии с жестерными C_4H_9 и C_5H_{11} . E_s^0 для $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ принято как среднее между E_s^0 для CH_3 и C_2H_5 , поскольку из молекулярных моделей видно, что эффективный объем группировки $\text{C}\equiv\text{N}$ несколько меньше, чем эффективный объем CH_3 .

Обсуждение результатов.

Расчет данных, приведенных в табл. I, по уравнению /I/ с E_s^0 приводит к довольно посредственным корреляциям /табл. 2, строки 1, 2/. Напротив, при отдельном рассмотрении данных, касающихся соединений с электроотрицательными R /IV-IX/, наблюдаются очень хорошие корреляции /строки 3, 4/. Обращает на себя внимание малая величина $\delta = 0.24-0.28$, характеризующая незначительный вклад стерического влияния по сравнению с индукционным в данном ряду. Это подтверждается и тем фактом, что корреляции с учетом только S^* выполняются лишь немногим хуже, чем с учетом и E_s^0 , и ρ^* при этом не меняется /при $25^\circ \rho^* = 1.16 \pm 0.13$, $\tau = 0.967$, $S = 0.15$; при $60^\circ \rho^* = 1.17 \pm 0.11$, $\tau = 0.98$, $S = 0.12/$.

Иначе обстоит дело в случае углеводородных заместителей /I-IV*/. Корреляции и в этом случае выполняются весьма хорошо /см. табл. 2, строки 5, 6/, хотя и охватывают всего 4 точки. Правда, величина ρ^* определяется с довольно большой погрешностью по причинам, изложенным выше, однако все же пред-

* /Стандартный заместитель метил включен в обе группы.

Результаты корреляции скорости щелочного гидролиза эфиров C_6H_5COOR по уравнению /I/ с использованием E_s^0 для R.

Таблица 2.

N	Соединения, включенные в корреляцию	Температура	$-\lg K_0$	ρ^*	δ	z	s
1	I-IX	25	1.85±0.11	1.21±0.14	0.43±0.14	0.971	0.17
2	I-IX	60	0.97±0.12	1.27±0.15	0.38±0.16	0.967	0.19
3	IY-IX	25	1.82±0.07	1.07±0.08	0.28±0.08	0.992	0.082
4	IY-IX	60	0.91±0.06	1.10±0.07	0.24±0.07	0.996	0.070
5	I-IY	25	1.81±0.01	0.61±0.16	0.81±0.02	0.9998	0.013
6	I-IY	60	0.98±0.02	0.43±0.21	0.77±0.03	0.9995	0.017

Результаты корреляции скорости щелочного гидролиза эфиров C_6H_5COOR по уравнению /I/ с использованием E_s^0 для изостерных групп RCN_2 .

Таблица 3.

N	Соединения, включенные в корреляцию	Температура	$-\lg K_0$	ρ^*	δ	z	s
1	I-IX	25	1.55±0.13	1.14±0.10	0.9±0.2	0.9851	0.19
2	I-IX	60	0.66±0.13	1.20±0.11	0.9±0.2	0.9844	0.13
3	IY-IX	25	1.65±0.19	1.10±0.11	0.6±0.3	0.9829	0.12
4	IY-IX	60	0.82±0.18	1.13±0.11	0.5±0.3	0.9858	0.11
5	I-IY	25	1.54±0.17	2.0±1.6	0.8±0.3	0.9801	0.15
6	I-IY	60	0.71±0.13	1.7±1.3	0.8±0.2	0.9861	0.12

ставляется достоверным, что она заметно ниже, чем в случае электроотрицательных заместителей. Напротив, δ для углеродородных заместителей оказывается намного больше, чем для электроотрицательных групп. Эти данные подтверждают, что влияние электроотрицательных и углеродородных заместителей на реакционный центр принципиально различно, причем это различие касается не только индукционного эффекта, но и стерического. Причины этого явления неясны. В данном конкретном случае, по видимому, существенную роль играет наличие эфирного кислорода, через который передаются эффекты. Однако, если предположение о разной эффективности передачи полярного влияния двух типов через атом O по аналогии с различием в $Z_{\text{CH}_2}^*$ ⁵ выглядит естественным, то для стерического эффекта вряд ли применимо само понятие "передача эффекта". Правда, надо принять во внимание, что при анализе данных мы, как и все предыдущие авторы^{1,3,4,7}, использовали E_S^0 для R, а не для OR, как следовало бы делать при более строгом подходе. E_S^0 для большинства таких групп неизвестно, однако их стерический эффект в первом приближении, по видимому, можно характеризовать величинами E_S^0 для изостерных групп RCH₂. Попытка расчета с использованием этих констант осуществлена нами и результаты приведены в табл.3. Вполне определенные выводы к сожалению, оказывается сделать нельзя, поскольку, хотя значения δ для разных типов заместителей и сближаются, но ошибки их заметно возрастают, в результате чего статистическая достоверность корреляций становится сомнительной. Основной причиной этого, по видимому, является уменьшение диапазона изменения E_S^0 для RCH₂ сравнительно с E_S^0 для R, особенно для У-IX/см.табл. I/.^{*} Таким образом, можно говорить о выравнивании стерического влияния заместителей R на реакционный центр/карбонильную группу/ при наличии между ними эфирного кислорода. Возможно, именно это является причиной /во всяком

^{*} Ошибки могут быть также связаны с нарушениями принципа изостерности, недавно рассмотренными в работе¹⁹.

случае, одной из причин / низкому значению δ при проведении расчета с использованием E_s^0 для R . Дальнейшие исследования должны дать более подробный ответ на этот вопрос.

Что касается температурной зависимости ρ^* и δ , то из таблиц 2 и 3 видно, что она практически отсутствует. Это может указывать на $\beta = 0$. Поскольку измерения проведены только при двух температурах, вычисленные из них значения E и ϵ_{II}^A слишком неточны для анализа изокINETической зависимости. Более полезным оказывается рассмотрение соотношения $\epsilon_{II}^{60} - \epsilon_{II}^{25}$. Из рис. I видно, что на общую линейную зависимость удовлетворительно укладываются данные для всех эфиров I-IX, а также для ацетиленовых эфиров, изученных в ²⁰, и эфиров аминоспиртов ^{15, 16}. Найденный методом наименьших квадратов наклон $\mathcal{Z} = 1.01 \pm 0.05$ / для I-IX / и 1.04 ± 0.02 / для всех соединений / указывает на $\beta = 0$. Отличие \mathcal{Z} от $T_1/T_2 = 0.895$ составляет $2.65S_{\mathcal{Z}}$ и $6.45S_{\mathcal{Z}}$ соответственно, что превосходит табличные значения t_{α} при доверительной вероятности 0.95. Следовательно, серия не является изоэнтропийной, и, напротив, статистически

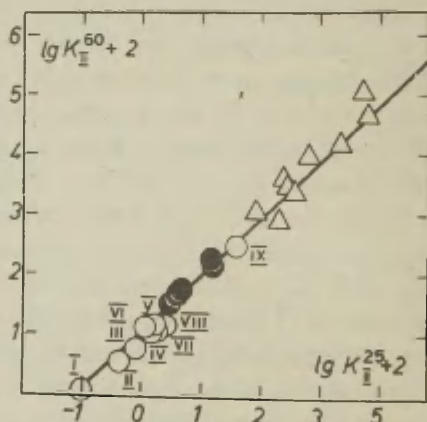


Рис. I. Зависимость ϵ_{II}^{60} от ϵ_{II}^{25}

- - ацетиленовые эфиры ²⁰;
- △ - протонированная форма аминосэфиров ¹⁶.

не отличима от изоэнтальпийной.

Некоторое удивление вызывает факт, что общей зависимости подчиняются не только соединения, содержащие заместители разных классов /I-III, V-IX/, но даже и эфиры аминоспиртов, для которых в протонированной форме, несомненно, существует мощный эффект водородной связи¹⁶. Наблюдаемые факты могут согласовываться между собой только, если все действующие эффекты примерно в равной степени зависят от температуры. Физические причины этого пока не ясны.

Авторы выражают свою благодарность В.А.Пальму и У.И. Хургишу, принявшим активное участие в обсуждении результатов а также Р.А.Праховой за выполнение расчетов на ЭМ "Мир".

Литература.

1. C.K.Napcook, B.J. Jager, C.P. Falls, J.O.Sohrenk, J. Am. Chem. Soc., 83, 4214 (1961); 85, 1297 (1963).
2. M.S.Newman, J. Am. Chem. Soc., 72, 4783 (1950).
3. R.W.A.Jones, J.D.R. Thomas, J. Chem. Soc., 1966B, 661.
4. D.D.Roberts, J. Org. Chem., 31, 4037 (1966).
5. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., "Химия", 1967.
6. В.Е.Бельский, ЖОХ, 40, 1375 /1970/.
7. J.R.Robinson, L.E.Matheson, J. Org. Chem., 34, 1630 (1969).
8. И.А.Коппель, Этот сборник, 2, 110 /1965/.
9. S.V.Anantakrishnan, R.V.Venkataratnam, Indian J. Chem., 4, 379, (1966).
10. Ф.К.Игнатьева, Я.И.Турьян, М.А.Коршунов, Этот сборник, 7, 1038 /1970/.
11. M.L.Bender, H.Matsui, R.J.Thomas, S.W.Tokey, J. Am. Chem. Soc., 83, 4189 (1961).
12. K.H.Vogel, J.C.Warner, J. Am. Chem. Soc., 75, 6072 (1953).

13. Б.А. Трофимов, И.С. Емельянов, Этот сборник, 7, 564/1970/.
14. С.Г. Фридман, ЖОХ, 24, 1059/1954/.
15. Л.А. Кундрицкова, С.В. Богатков, С.В. Куропий, Е.М. Черкасова, Этот сборник, 7, 1050/1970/.
16. Л.А. Кундрицкова, С.В. Богатков, Е.М. Черкасова, ЖОрХ, 7, 1862/1971/.
17. С.В. Богатков, Е.Я. Борисова, В.И. Николаева, Е.М. Черкасова, ЖАХ, 23, 757/1968/.
18. Справочник химика, т. III, М., "Химия", 1964.
19. И.В. Тальвик, В.А. Пальм, Этот сборник, 8, 445/1971/.
20. Р.И. Кругликова, С.В. Богатков, Л.Н. Жесткова, Л.А. Кундрицкова, Б.К. Берестевич, Б.В. Унковский, Этот выпуск стр. 1015.

Hydrolysis of Esters with Variable Alcohol Group

S.V. Bogatkov, L.A. Kundryutskova, L.V. Ponomarenko,
E.M. Cherkassova

Moscow M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical
Technology, Moscow

Received November 15, 1971

S u m m a r y

The rates of the hydrolysis of esters C_6H_5COOR in the ethanol solutions (30 wt%) at 25° and 60°C have been investigated. The spectrophotometric method was made use of. The investigated compounds could be given in two groups:

- (i) those with the electronegative R and
- (ii) those with the hydrocarbonic R.

The compounds of the first group (i) are characterized by their susceptibility which is greater to the inductive effect and smaller to the steric effects.

The relationships obtained are discussed.

ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ БЕНЗОАТОВ γ -ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОПАРГИЛОВЫХ СПИРТОВ

Р.И.Кругликова, С.В.Богатков, Л.Н.Жесткова, Л.А.Кундрюцкова,
 Б.К.Берестевич, Б.В.Унковский
 Московский институт тонкой химической технологии
 им. М.В.Ломоносова, М.Пироговская, д.1.

Поступило 15 ноября 1971 г.

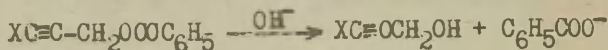
Потенциометрическим и спектрофотометрическим методами определены константы скорости гидролиза бензоатов γ -замещенных пропаргильных спиртов при 25° и 60°. Установлена линейная зависимость их от индукционных констант заместителей, находящихся в γ -положении пропаргильной группы. Методами " ρ - ρ " и " δ - δ " вычислен трансмиссионный коэффициент пропаргильной группы. Вычислены индукционные константы γ -замещенных пропаргильных групп.

Нами ранее была исследована зависимость основности от строения большого ряда γ -замещенных моно- и бис-ацетиленовых аминов общего вида $\text{X}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2)_n \text{NR}_m/n=1, m=2$ или $n=2, m=1$ и установлено, что между pK_a /в метаноле/ или $E_{1/2}$ /в нитробензоле/ этих соединений и σ_x^* существует прямолинейная зависимость, описываемая уравнением Тафта. Это дало нам возможность вычислить индукционные константы γ -замещенных пропаргильных групп $\sigma_{\text{X}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\text{H}_2}^*$ и эффективность передачи полярного влияния через пропаргильную группу $Z_{\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\text{H}_2}^*$ I-3.

Для того, чтобы проверить полученные значения индукционных констант γ -замещенных пропаргильных групп и трансмиссионного коэффициента пропаргильной группы и убедиться в применимости их для различного типа соединений, мы считали

целесообразным определить эти величины из количественной зависимости между строением и реакционной способностью для другой реакционной серии отличающейся от ранее изученной /основность пропаргилламинов/ не только условиями, но и типом реакции.

В качестве такой реакционной серии мы выбрали щелочной гидролиз бензоатов γ -замещенных пропаргилловых спиртов.



В соответствии с общепринятым механизмом щелочного гидролиза /нуклеофильное присоединение по карбонильному углероду/ влияние заместителя на реакционный центр должно передаваться через пропаргильную группу и атом кислорода.

Учитывая тот факт, что стерическое влияние γ -замещенной пропаргильной группы, независимо от характера заместителя X, должно быть постоянным, у нас были все основания полагать, что для выбранных соединений зависимость реакционной способности от строения должна описываться уравнением Тафта в его простейшем виде /I/:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \cdot \sigma^* \quad /I/$$

Экспериментальная часть.

Чистота продуктов контролировалась методом ГХХ /прибор ЛХМ-7А, детектор - катарометр, колонка 1м x 6мм, 10% ПЭГ на целите 545, газ-носитель - гелий/ и была в пределах 98-100%.

Щелочной гидролиз γ -замещенных пропаргилбензоатов проводили в 30%/вес./ водном этиловом спирте при 25° и 60°. Константы скорости гидролиза определяли рН-статическим⁴ и спектрофотометрическим методами⁵. Последний обычно дает надежные результаты, если реакция проводится при высоких значениях рН/~12-13/. Из-за большой реакционной способности пропаргилбензоатов мы были вынуждены работать при рН 9-10 /при 60°/ и рН 11-12/при 25°С/. Концентрация щелочи в этом случае близка к концентрации эфира, в связи с чем для поддержания постоянного значения рН реакционной смеси мы использовали блок автоматического титрования БАТ-12М, присоединенный к рН-метру ЛПМ-60М. Ход реакции контролировался также спек-

Константы скорости гидролиза γ -замещенных пропаргилбензоатов
 $\text{XC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_5$

Таблица I.

№ пп	X	Константы скорости гидролиза, л/моль сек., $k_{\text{п}}$						$E_{\text{акт}}$	$E_{\text{г}}$
		25°C			60°C				
		pH-метр.	Сф-метр	Средн.	pH-метр	Сф-метр	Средн.		
I	CH_3	0.037 ± 0.004	0.025 ± 0.004	0.031	0.36 ± 0.01	-	0.36	13.7	8.6
II	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2^{\text{x}}$	-	-	-	0.37 ± 0.05	0.37 ± 0.04	0.37	-	-
III	$/\text{C}_2\text{H}_5/2\text{NCH}_2^{\text{x}}/$	-	-	-	0.42 ± 0.01	0.31 ± 0.03	0.36	-	-
IV	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_2^{\text{x}}$	-	-	-	0.43 ± 0.01	-	0.43	-	-
V	H	0.048 ± 0.002	0.054 ± 0.008	0.051	0.49 ± 0.03	0.53 ± 0.04	0.51	13.0	8.3
VI	CH_3CCH_2	0.052 ± 0.002	0.053 ± 0.009	0.053	0.56 ± 0.05	0.55 ± 0.04	0.56	13.3	8.5
VII	C_6H_5	-	-	-	0.57 ± 0.03	-	0.57	-	-
VIII	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2$	0.18 ± 0.01	0.180 ± 0.001	0.180	1.85 ± 0.02	1.92 ± 0.03	1.89	13.2	8.3
IX	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2$	0.181 ± 0.007	-	0.181	1.89 ± 0.08	-	1.69	12.6	8.8
X	$/\text{C}_2\text{H}_5/3\text{N}^+\text{CH}_2$	0.179 ± 0.006	-	0.179	1.84 ± 0.08	-	1.84	13.1	8.9
XI	$(\text{CH}_3)_5\text{N}^+\text{CH}_2$	0.179 ± 0.008	-	0.179	1.82 ± 0.02	1.7 ± 0.2	1.75	12.9	8.7

x) pK_a для II-IV при 60°C (30% спирт) = 6.43; 6.85 и 6.68 соответственно, в связи с чем $pH - pK_a = 2.5 + 3$ и полученные константы можно отнести к гидролизу непротонированной формы сложных амидоэфиров.

Константы скорости гидролиза γ -замещенных пропаргилбензоатов, определенные СФ-метрическим способом при разных рабочих длинах волн.

Таблица 2.

№№	X	K_{II} л/моль·сек при $\lambda =$		
		260,275	260,280	260,285
		25°C		
I	CH ₃	0.024±0.006	0.029±0.003	0.024±0.009
У	H	0.053±0.008	0.063±0.002	-
УШ	/CH ₃ / ₃ N ⁺ CH ₂	0.18±0.03	0.16±0.02	0.19±0.03
		60°C		
II	/CH ₃ / ₂ NCH ₂	0.37±0.08	0.41±0.12	0.42±0.15
III	/C ₂ H ₅ / ₂ NCH ₂	0.42±0.08	-	0.34±0.02
У	H	0.52±0.04	0.54±0.05	0.55±0.05
УШ	/CH ₃ / ₃ N ⁺ CH ₂	1.9±0.1	1.9±0.1	2.0±0.2

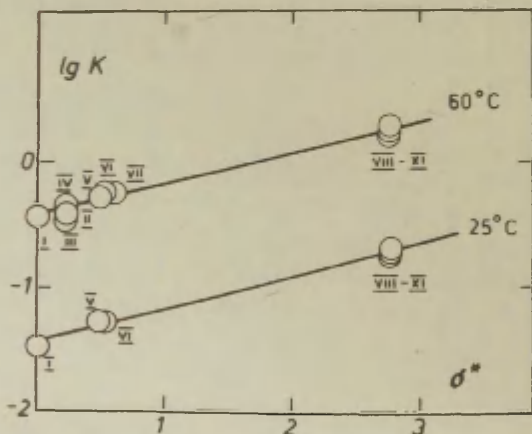


Рис. I.

Корреляция констант скорости гидролиза γ -замещенных пропаргил-бензоатов $X-C\equiv C-CH_2-OOC-C_6H_5$ с индукционными константами заместителей σ_x^* .

трофотометрически, методом аликвотных проб. Предварительно было найдено, что все γ -замещенные пропаргилбензоаты имеют $\lambda_{\max} = 274-275 \text{ нм}$, $\epsilon_{\gamma} \epsilon = 2.96-3.05$, а соответствующие γ -замещенные пропаргилловые спирты в рабочей области /260-280 нм/ прозрачны.

Методика измерений и расчета констант приведена в 4,5. Как видно из табл. I, константы скорости гидролиза γ -замещенных пропаргилбензоатов при 25° и 60°, определенные рН-статическим и спектрофотометрическим методом, хорошо сходятся между собой, хотя для СФ-метрического метода характерен больший разброс. В обоих методах, однако, ошибка не превышает допустимую.

Для проверки влияния выбора рабочих длин волн на результаты спектрофотометрического метода для некоторых соединений /I-V, VIII/ были проведены измерения и расчеты при трех парах длин волн: 260-275 нм, 260-280 нм, 260-285 нм. Сравнение полученных данных /табл. 2/ показывает, что во всех случаях получаются практически одинаковые результаты.

В дальнейших расчетах использовались, как правило, средние значения констант, полученных двумя методами.

Обсуждение результатов.

Чтобы убедиться в том, что гидролиз γ -замещенных пропаргилбензоатов подчиняется уравнению Тафта, были изучены зависимости $\epsilon_{\gamma} K$ /при 25 и 60°/ от индукционных констант заместителей X, находящихся в γ -положении /см. рис. I и табл. 4/. Оказалось, что реакционная константа в корреляции /I/ практически не зависит от температуры, как уже отмечалось в 6.

Убедившись в линейной зависимости констант скорости гидролиза от характера заместителя, мы смогли вычислить индукционные константы γ -замещенных пропаргильных групп по формуле /2/:

$$\delta_{\text{XCSn}_2}^* = \frac{\epsilon_{\gamma} K - \epsilon_{\gamma} K_0 + \delta E_0}{\rho^*} \quad /2/$$

Для этого были использованы параметры корреляции щелочного гидролиза бензоатов алифатических спиртов вида $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOR}$ при 25° и 60°, определенные ранее 6 /табл. 4, корреляция II/.

Индукционные константы δ^* -замещенных пропаргильных групп.
Таблица 3.

N	X	δ^* X-C≡CCH ₂			δ^* по Тафтту
		25°	60°	средняя	
I	CH ₃	0.32	0.45	0.39±0.06	0
II	/CH ₃ / ₂ NCH ₂	-	0.46	0.48±0.03	
III	/C ₂ H ₅ / ₂ NCH ₂	-	0.45		
IV	C ₅ H ₁₀ NCH ₂	-	0.52		
V	H	0.52	0.59	0.56±0.03	0.49
VI	CH ₃ OCH ₂	0.54	0.63	0.59±0.04	0.52
VII	C ₆ H ₅	-	0.63	0.63	0.60
VIII	/CH ₃ / ₃ N ⁺ CH ₂	I.03	I.11	I.07±0.04	I.9 или 2.75
IX	/CH ₃ / ₂ /C ₂ H ₅ N ⁺ CH ₂	I.04	I.06	I.05±0.01	
X	/C ₂ H ₅ / ₃ N ⁺ CH ₂	I.03	I.11	I.07±0.04	
XI	/CH ₃ /C ₅ H ₁₀ N ⁺ CH ₂	I.03	I.08	I.06±0.02	

Значения индукционных констант δ^* -замещенных пропаргильных групп приведены в табл.3. Следует отметить, что значения индукционных констант метил-, метоксиметил- и фенилпропаргильных групп удовлетворительно совпадают с таковыми, найденными ранее ³ из реакционной серии пропаргиламинов /0.47, 0.68 и 0.67 соответственно/. Напротив, значение δ^* для C≡CCH₂-группы, полученное нами в данной серии, заметно отличается от приведенной в ¹⁰ величины, равной 0.76. В то же время она хорошо согласуется с $\delta^*_{C\equiv CH} = 1.7$, приведенной в ⁹. Причины расхождения пока неясны. Нельзя, в частности, исключить, что $\delta^*_{C\equiv CCH_2}$ не является истинной константой, а чувствительна к условиям реакции и, в данном случае, к pH среды, в большей степени, чем другие, в силу высокой кислотности ацетиленового водорода.

Найденные константы δ^* -замещенных пропаргильных групп, а также реакционные константы корреляций /I/ и /II/ /табл. 4/ позволили подойти к вопросу определения эффективности

Параметры корреляций $Y = A + BX$.

Таблица 4.

№№	Коррелируемые величины и температура	A	B	Z	S
I*	$\rho_K - \delta_X^*$, 25°	-1.50±0.07	0.399±0.008	0.9996	0.012
	60°	-0.47±0.05	0.382±0.015	0.9965	0.024
II**	$\rho_K - \delta_X^*$, 25°	-1.82±0.07	1.07±0.08	0.992	0.082
	60°	-0.91±0.06	1.10±0.07	0.996	0.07
III*	$\delta_{X \equiv C \equiv C H_2}^* - \delta_X^*$	0.40±0.01	0.35±0.01	0.9986	0.01
IV***	$\rho_K - \delta_X^*$, 25°	-1.45±0.05	0.26±0.03	0.991	0.06
	60°	-0.42±0.04	0.25±0.02	0.992	0.04
V***	$\delta_{X \equiv C \equiv C H_2}^* - \delta_X^*$	0.44±0.04	0.23±0.02	0.988	0.08

* / Корреляции I и III рассчитаны с использованием $\delta_{NCH_2}^* = 1.9$

** / Корреляция II рассчитана с учетом стерических констант заместителей по уравнению $\rho_K = \rho_K^0 + \rho^* \delta^* + \delta E_s^6$.

*** / Корреляции IV и V рассчитаны с использованием $\delta_{NCH_2}^* = 2.75$

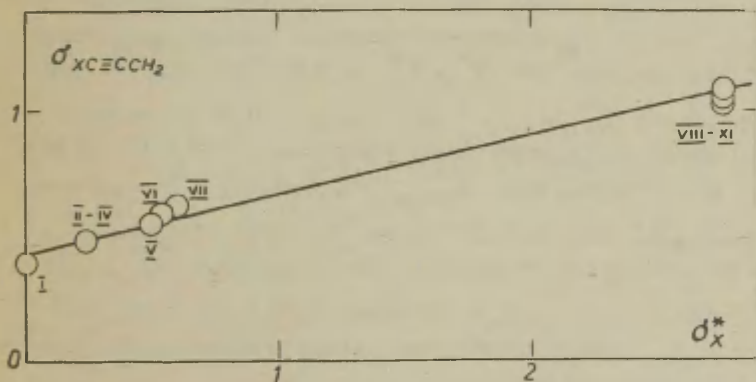


Рис.2.

Корреляция индукционных констант δ -замещенных пропаргильных групп $X \equiv C \equiv C H_2$ с индукционными константами заместителей X.

передачи влияния через пропаргильную группу. Для этого были использованы "σ-σ" и "ρ-ρ" -методы.

Методом "σ-σ" трансмиссионный коэффициент находится из зависимости /3/:

$$\sigma_{\text{HC}\equiv\text{CCH}_2}^* = \sigma_{\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2}^* + Z_{\text{C}\equiv\text{CCH}_2}^* \sigma_X^* \quad /3/$$

которая представлена на рис.2 и в таблице 4 /корреляция III/

Методом "ρ-ρ" трансмиссионный коэффициент находится как отношение реакционных констант корреляций /I/ и /II/:

$$Z_{\text{C}\equiv\text{CCH}_2}^* = \frac{\rho_{\text{HC}\equiv\text{CCH}_2}^*}{\rho_X^*} = 0.37/\text{при } 25^\circ / \text{ и } = 0.34/\text{при } 60^\circ /$$

Среднее значение трансмиссионного коэффициента пропаргильной группы $Z_{\text{C}\equiv\text{CCH}_2}^* = 0.35 \pm 0.02$ хорошо совпадает с таковым, найденным из серии γ-замещенных пропаргиламинов / $Z_{\text{C}\equiv\text{CCH}_2}^* = 0.33 \pm 0.03$ 4/.

Это совпадение противоречит, однако, полученным в 7 дан-ным о зависимости $Z_{\text{CH}_2}^*$ от типа реакционного центра. Пока нет достаточных оснований для уверенного выбора между этими гипотезами. Можно отметить, однако, что недавно в работе 8 было высказано предположение о разных значениях $Z_{\text{CH}_2}^*$ в случае заряженных и незаряженных заместителей. Значение $\sigma_{\text{R}_3\text{N}^+\text{CH}_2}^*$ в наших корреляционных расчетах играет существенную роль. Мы его находим как $\sigma_{\text{R}_3\text{N}^+\text{CH}_2}^* \cdot Z_{\text{CH}_2}^* = 5.3 \cdot 0.36 = 1.9$ 9. Если же использовать $\sigma_{\text{R}_3\text{N}^+\text{CH}_2}^* = 5.5 \cdot 0.5 = 2.75$ 8, то мы получим иные параметры корреляций /табл.4, корреляции IV и V/. В этом случае "σ-σ"-метод дает $Z_{\text{C}\equiv\text{CCH}_2}^* = 0.23 \pm 0.02$, а "ρ-ρ"-метод - 0.24 /при 25°/ и 0.23 /при 60°/. Таким образом, при этом варианте расчета подтверждается различие в $Z_{\text{CH}_2}^*$ для разных реакционных серий, но остается постоянным значение $Z_{\text{C}\equiv\text{C}}^* = 0.7$ 3. Причины этого пока неясны и выяснение их требует дальнейших исследований.

Литература.

1. Р. И. Кругликова, Г. Р. Калинина, Этот сборник, 5, 155/1968/.
 2. Р. И. Кругликова, Г. Р. Калинина, ЖОХ, 7, 825/1971/.
 3. Р. И. Кругликова, С. В. Васильев, Л. А. Кундрюцкова, Г. Р. Калинина, ЖОХ, 38, 1961/1968/.
 4. Л. А. Кундрюцкова, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 6701, /1970/.
 5. Л. А. Кундрюцкова, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 7, 1862 /1971/.
 6. С. В. Богатков, Л. А. Кундрюцкова, Л. В. Пономаренко, Е. М. Черкасова, Этот выпуск стр. 1005.
 7. С. В. Богатков, Е. Я. Борисова, Г. Р. Калинина, Т. Д. Соколова, Этот сборник, 5, 793/1968/.
 8. П. Ф. Сикк, А. А. Авиксаар, Н. Н. Годовиков, Н. А. Морозова, В. А. Пальм, Этот сборник, 7, 986/1970/.
 9. Справочник химика, т. III, М., "Химия", 1964.
 10. H. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5441/1957/.
-

Alkaline Hydrolysis of Benzoates of γ -Substituted
Propargyl Alcohols

R.I.Kruglikova, S.V.Bogatkov, L.N.Zhestkova,
L.A.Kundryutskova, B.K.Berestevich, B.V.Unkovsky
Moscow M.V.Lomonossov Institute of Fine Chemical
Technology, Moscow

Received November 15, 1971

S u m m a r y

The hydrolysis rate constants for benzoates of γ -substituted propargyl alcohols at 25° and 60°C have been determined. The potentiometric and spectrophotometric methods were made use of. It has been established that there is a linear relationship between the rates and the substituent constants, the substituent in the propargyl group being in the γ position. By means of the " $\rho - \rho$ " and " $\sigma - \sigma$ " method the value for the transmission coefficient of the propargyl group has been calculated. The inductive constant values for the γ -substituted propargyl groups have also been calculated.

ПОЛЯРОГРАФИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗСОЕДИНЕНИЙ I. ВЛИЯНИЕ
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЛЕЙ
ДИАЗОНИЯ.

М.П.Носкова, Ж.В.Белицкая, И.Л.Багал, Б.А.Порай-Ковиц.

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета,
кафедра органических красителей и фототропных соединений.
Ленинград Л-13, Московский пр., 26.

Поступило 15 ноября 1971 г.

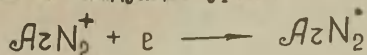
В работе определены потенциалы полуволн $E_{1/2}$, соответствующие одноэлектронному восстановлению катиона диазония. Измерения проводились в сульфолане, нитрометане и диметилформамиде. Показано, что влияние заместителей в мета- и пара-положениях описывается с помощью двухпараметрового корреляционного уравнения:

$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 + \rho^o \sigma^o + \rho_R^+ \sigma_R^+$$

Для орто-производных имеет место корреляция между значениями $E_{1/2}$ и соответствующими константами кислотности катионов диазония. Характер влияния заместителей на потенциал полуволны аналогичен таковому в реакции азосочетания.

Первые работы по полярографическому исследованию солей диазония принадлежат Элофсону /1/ и Аткинсону /2/. Им было показано, что диазокатион в водной среде на фоне буферных растворов образует две волны, первая из которых при -0.2в. не зависит от pH раствора, тогда как на вторую волну, образующуюся при более отрицательном потенциа-

ле, кислотность среды оказывает влияние. Первая полярографическая волна была им определена как одноэлектронная в соответствии со следующим уравнением:



Кочи /3/ предпринял неудачную попытку установить зависимость между $E_{I/2}$ этой волны и характером заместителя в бензольном кольце. В 1969 г. Элофсон /4/ указал на то, что волна при -0.2 в. имеет адсорбционный характер и этим объясняется неудача Кочи. В этой работе, кроме того, Элофсон показал, что волна восстановления диазониевой группы в действительности находится в более положительной области и потому не может быть определена в водной среде на ртутном капельном электроде. Используя в качестве растворителя сульфолан (тетраметилсульфон), сдвигающий потенциал разрядки ртути до $+0.8$ в., Элофсон установил, что диазокатион на фоне 0.1 н. перхлората тетрабутиламмония в зависимости от характера заместителя образует одноэлектронную волну при $(-0.1) - (+0.4)$ в. относительно насыщенного каломельного электрода. В этой же работе была впервые показана возможность корреляции значений $E_{I/2}$ от констант заместителей в бензольном кольце. Однако выбранные для этой цели соединения, а также одновременное рассмотрение пара-, мета-, орто- и дизамещенных катионов фенилдиазония при использовании σ -Гаммета и σ^+ -Брауна не позволили строго судить о влиянии структурных факторов.

В настоящей работе нами также было изучено полярографическое восстановление в среде сульфолана, но с использованием более удобного для целей корреляционного анализа набора различных замещенных катиона диазония, применявшихся нами ранее при изучении его строения и реакционной способности /5/. Кроме того, нами было изучено восстановление солей диазония в диметилформамиде и нитрометане. Нитрометан, ранее не применявшийся для целей полярографии диазосоединений, является чрезвычайно удобным растворите-

лем, так как он сдвигает потенциал разрядки ртути до +0.7 в. /6/.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соли диазония для полярографических измерений использовались в виде фторборатов.

Измерения производились в термостатированной ячейке при температуре $(20 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$. Катодом служил ртутный капельный электрод с характеристиками $m = 5.09$ мг/сек. и $t = 2$ сек. при разомкнутой цепи. Полярограммы регистрировались на электронном полярографе LP-60.

В работе использовались растворители следующей классификации: сульфолан фирмы Fluka Hg , Vich Sg /швейцария/, очищенный по методу /7/, нитрометан марки СІСН /Польша/ и диметилформамид "ч" /г.Шостка/, очищенный по методу /8/.

В качестве индифферентного электролита для работы с сульфоланом использовался 0.1 н. раствор перхлората тетраэтиламмония. В нитрометане и ДМФА из-за значительного разложения соли диазония применялся 0.01 н. раствор тетраэтиламмония.

На полученных полярограммах в ДМФА и нитрометане наблюдались максимумы, которые исчезали при концентрации деполяризатора $7.4 \cdot 10^{-4}$ м/л. Из-за высокой вязкости сульфолана используемая концентрация соли диазония составляла $1.7 \cdot 10^{-3}$ м/л. При такой концентрации деполяризатора наблюдались четкие волны без максимумов.

Снятые полярограммы исправлялись с учетом омического падения напряжения в ячейке. Межфазовые диффузионные потенциалы на границе "электрод сравнения - исследуемые растворы" не учитывались /7/.

При статистической обработке по методу наименьших квадратов полулогарифмической зависимости

$$E = E_{I/2} - A e_{\text{г}} \frac{i}{i_d - i}$$

из 3-4 параллельных измерений рассчитывались потенциалы полуволн $E_{I/2}$ и коэффициент A , характеризующий процесс восстановления. Средняя ошибка в определении величины $E_{I/2}$ составляла 0.006 в. (при интервале надежности 0.99).

Результаты и их обсуждение

Все изученные диазосоединения образовывали три полярографические волны. Первая волна получалась при (+0.4) - (-0.1)в. в зависимости от характера заместителя, вторая - при (-0.4)в. и практически не зависела от заместителя. Третья при (-1.4) - (-1.5)в. была растянута и трудно подвергалась анализу.

При анализе первой полярографической волны оказалось, что величина предельного тока линейно зависит от концентрации деполаризатора и от корня квадратного из высоты ртутного столба \sqrt{H} , причем прямая линия проходила через начало координат. Кроме того, имела место прямолинейная зависимость в координатах $e_{\text{г}} i - e_{\text{г}} H$, где тангенс угла наклона лежал в интервале 0.45-0.56 /9/. Все эти факты указывают на диффузный характер тока. Угловым коэффициентом в координатах $E - e_{\text{г}} \frac{i}{i_d - i}$ оказался равным в среднем 0.083 в сульфолане, 0.060 в нитрометане и 0.065 в диметилформамиде.

Добавление воды, равно как тысячекратного избытка п-нитрофенола не оказывают практически влияния на обратимость процесса, что говорит об отсутствии протонизации на стадии образования радикала.

Таким образом полученные нами данные в согласии с данными Элофсона, позволили принять первую полярографическую волну восстановления катиона диазония как одноэлектронную и обратимую.

Полученные значения $E_{I/2}$ для мета- и пара-замещенных

Фенилдиазониев (табл. I) были использованы нами для количественной оценки влияния заместителей с применением двухпараметрового уравнения:

$$E_{I/2} = E_{I/2}^0 + \sigma^0 \rho^0 + \sigma_R^+ \rho_R^+, \quad \text{где}$$

σ^0 - константа, характеризующая ароматическое индукционное влияние заместителя, а σ_R^+ - константа, учитывающая полярное взаимодействие электронодонорных заместителей с диазониевой группой в пара-положении.

Таблица I.

Потенциалы полуволн одноэлектронного восстановления солей диазония, содержащих заместители в мета- и пара-положениях

№	Заместитель	$E_{I/2}$ (в.)			Константы заместителей / σ^0 /	
		сульфо-лан	нитро-метан	ДМФА	σ^0	σ_R^+
1	п-NO ₂	0.471	0.481	-	0.82	0
2	м-NO ₂	0.456	0.462	-	0.70	0
3	м-Cl	0.357	0.363	-	0.385	0
4	м-Br	0.390	0.358	0.343	0.380	0
5	м-F	0.317	0.361	-	0.35	0
6	п-Cl	0.285	0.333	0.297	0.267	0
7	п-Br	0.309	0.319	0.301	0.26	0
8	п-F	0.244	0.278	-	0.17	0
9	H	0.217	0.243	0.231	0	0
10	м-CH ₃	0.203	0.227	-	-0.076	0
11	п-CH ₃	0.156	0.188	0.181	-0.138	-0.173
12	п-OCH ₃	0.122	0.124	0.124	-0.141	-0.637
13	п-N(CH ₃) ₂	-0.124	-0.182	-0.078	-0.44	-1.36

Как видно из данных, представленных в таблице 2, указанная выше корреляционная зависимость выполняется хорошо.

Потенциалы полуволн, относящиеся к восстановлению орто-

замещенных солей диазония (табл.3), удовлетворительно коррелируются (рисунок) с соответствующими значениями pK этих катионов. Здесь обращает на себя внимание тот факт, что электрофильные и кислотные свойства диазосоединения, полученного из *o*-аминобензофенона, заметно понижены по сравнению с электроноакцепторными возможностями этого заместителя, большой объем которого нарушает сопряжение в π -электронной системе. Кроме того, необходимо отметить необычайно высокое положительное значение потенциала полуволны, соответствующего восстановлению *o*-сульфофенил-диазония и равного +0.485 в. Столь высокое значение величины $E_{I/2}^0$ этого соединения позволяет ожидать от него также необычно высокой химической активности.

Таблица 2.

Коэффициенты двухпараметрового корреляционного уравнения

Сре- да	ρ^0	ρ_R^+	$E_{I/2}^0$	R	S
суль- фолан	0.322±0.000	0.139±0.027	0.222±0.024	0.990	0.024
нитро- метан	0.268±0.000	0.210±0.021	0.253±0.019	0.995	0.019
ДМФА	0.259±0.000	0.142±0.029	0.237±0.016	0.998	0.010

В заключение следует отметить, что в отличие от статического состояния, где электроноакцепторные заместители оказывают незначительное влияние на распределение электронной плотности в диазониевой группе /12/, характер влияния заместителей в случае одноэлектронного восстановления весьма близок к таковому для реакционного состояния /5/, что видно из соотношения констант ρ^0 и ρ_R^+ . Взаимодействие катиона диазония с электроном следует рассматривать как реакцию с простейшим нуклеофильным агентом, в результате которой происходит изменение валентного состояния азотных атомов и образуется радикал, обладающий азоструктурой

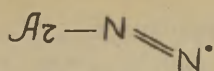


Таблица 3.

Потенциалы полуволн одноэлектронного восстановления орто-замещенных фенилдиазониев (растворитель нитрометан) и значения pK_c , характеризующие кислотность этих соединений.

№	Заместитель	$E_{I/2}$	pK_c /II/
1	NO_2	0.364	17.90
2	COAr	0.248	21.14
3	Cl	0.272	20.47
4	Br	0.288	20.18
5	CH_3	0.132	-
6	OCH_3	0.168	24.32

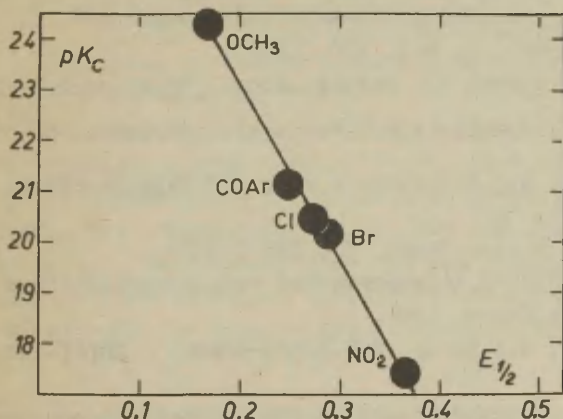


Рис. Зависимость между потенциалом полуволны ($E_{I/2}$) и кислотностью орто-замещенных катионов диазония.

$$pK_c = -(32.8 \pm 2.2)E_{I/2} + (29.6 \pm 1.4)$$

$$r = 0.993; \quad S = 3.17; \quad n = 5$$

Результаты этой работы согласуются с недавно полученными данными, указывающими на возможность одноэлектронного переноса в реакции азосочетания /13/.

ЛИТЕРАТУРА

1. R.M.Elofson, P.A.Mecherly, Anal. Chem., 21, 565 (1949).
R.M.Elofson, R.L.Edsberg, P.A.Mecherly, J. Electrochem. Soc., 97, 166 (1950).
2. E.R.Atkinson, H.H.Warren, P.J.Abell, R.E.Wing, J. Am. Chem. Soc., 72, 915 (1950).
E.R.Atkinson, C.Garland, R.Butler, J. Am. Chem. Soc., 75, 983 (1953).
3. J.K.Kochi, J. Am. Chem. Soc., 77, 3208 (1955).
4. R.M.Elofson, F.F.Gadallan, J. Org. Chem., 34(4), 854 (1969).
5. Л.М.Рождественская, И.Л.Багал, Б.А.Порай-Кошиц, сб. Реакционная способность органических соединений, 6, № I, II4 (1969); 6, № 8, 720 (1969).
6. Schmiel R., Gutman V., Monatsh.Chem., 100, N5, 1662 (1969)
7. J.F.Cootzee, J.M.Simon, R.Y.Bertozi, Anal.Chem., 766 (1969)
8. В.М.Рябикова, Б.С.Крумгальц и др., Изв.выш.уч.завед. I, 45, (1971).
9. Л.Я.Хейфец, Ж.Анал.химии, 20, 388 (1965).
10. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Изд.Химия, 1967.
11. Ж.В.Белицкая, И.Л.Багал, Б.А.Порай-Кошиц, ЖорХ(в печати)
12. И.Л.Багал, Б.А.Порай-Кошиц, сб.Реакционная способность органических соединений, 3, № I, 102 (1966).
13. Н.Н.Бубнов, К.А.Билевич, О.Ю.Охлобистин, Природа 5, 4 (1971).

Polarography of Aromatic Diazo Compounds.

I. Substituent Effects on One-Electron Reduction of Diazonium Salts

M.P.Noskova, Zh.V.Belitskaya, I.L.Bagal,

B.A.Porai-Koshits

Chair of Organic Dyes and Phototropic Compounds, Leningrad Leningrad Institute of Technology, Leningrad

Received November 15, 1971

S u m m a r y

A number of papers devoted to the polarographic reduction of diazonium salts have been published (see for instance¹⁻³). But only in the paper by Elofsen⁴ the wave corresponding to the one-electron reduction of the diazonium group has been presented correctly. In the above-mentioned paper for the first time it has been shown that a correlation between the half-wave potentials and the substituent parameters can be established.

In our research the substituent influence on the half-wave potential corresponding to the one-electron reduction of the diazonium group has been investigated. Solvents such as sulpholane, dimethylformamide, and nitromethane were made use of. The results obtained are represented in Table 1 (see the Russian text). The substituent effect has been estimated with the help of the following correlation equation

$$E_{1/2} = E_{1/2}^{\circ} + \sigma^{\circ} \rho^{\circ} + \sigma_R^+ \rho_n^+$$

whose parameters are represented in Table 2.

The half-wave potentials corresponding to the reduction of the phenyldiazonium cation with the substituents in the ortho position are well correlated with the acidity constants of these compounds (see Table 3).

The substituent influence on the half-wave potential of the polarographic reduction of the diazonium group is similar to one substituent influence observed in the reactions of the azo compounds⁵.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ.
П. КИНЕТИКА АЗОСОЧЕТАНИЯ ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ
С 2-НАФТОЛ-3,6-ДИСУЛЬФОКИСЛОТОЙ.

ж.В.Белицкая, Н.В.Плакидина, И.Л.Багал

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета, кафедра органических красителей, Ленинград Л-13, Московский пр., 26.

Поступило 15 ноября 1971 г.

В работе кинетическими методами в интервале температур от 0 до 50°C изучено влияние орто-заместителей на реакцию сочетания солей диазония с 2-нафтол-3,6-дисульфокислотой. Показано, что все заместители по характеру их взаимодействия с реакционным центром можно разделить на две группы. К первой группе принадлежат заместители, не испытывающие пространственных затруднений, и их действие на диазониевую группу носит электронный характер. Обнаруженная в этом случае изокинетическая зависимость носит изохэнтальпийный характер. Ко второй группе принадлежат заместители, которые из-за стерических препятствий выведены из сопряжения с π -системой бензольного кольца. Для этого случая была определена изокинетическая температура, которая оказалась равной 222 \pm 8°K.

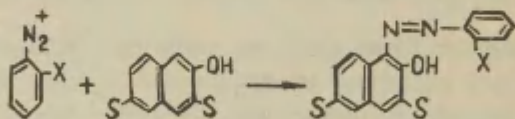
Реакция азосочетания является основной реакцией, используемой для получения азокрасителей, самого обширного класса синтетических красителей. наличие заместителя в орто-положении к азогруппе придает многим из них очень ценные свойства. Однако во всех исследованиях, посвященных изучению количественных характеристик реакции азосочетания, в качестве диазосоставляющей рассматривались

мета- и пара-замещенные производные арилдиазония. Соответствующих данных по исследованию орто-замещенных в литературе не имеется.

Изучение вопросов реакционной способности соединений, содержащих заместители в орто-положении к реакционному центру, сопряжено с наличием так называемого "орто-эффекта", проявляющегося в том, что многие положения корреляционного анализа, установленные для мета- и пара-производных, неприменимы в этом ряду. В частности, изокинетическое соотношение, столь часто наблюдаемое среди реакций мета- и пара-замещенных фенолов, не было констатировано среди соответствующих орто-соединений /1/.

Однако, в последние годы наметился прогресс в изучении природы "орто-эффекта". Так, М.Чартоном /2/ было показано, что в отсутствии стерических препятствий сопряжению взаимодействие орто-заместителя с реакционным центром имеет исключительно электронный характер.

В связи с этим нам казалось интересным изучить кинетическими методами влияние орто-заместителей на реакционную способность диазосоединений в реакции азосочетания. В качестве азосоставляющей была выбрана 2-нафтол-3,6-дисульфокислота (R - кислота). Переход от 2-нафтол-6-сульфокислоты, используемой нами ранее при изучении реакционной способности диазосоединений /3/, к R - кислоте обусловлен лучшей растворимостью красителей, образующихся из этой азосоставляющей.



В отличие от реакции сочетания с мета- и пара-производными арилдиазония, где не удавалось поднять температуру эксперимента выше 25°C из-за сильного разложения диазосоединений, нам удалось расширить температурный интервал до 50°C без заметного разложения реагентов, что, вероятно,

Таблица I.
 Константы скорости реакций сочетания с 2-нафтол-3,6-дисульфокислотой
 $k \cdot 10^{-2}$ (л/моль·сек.)

№ пп	Заместитель в фенил-диазонии	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
1	H	4,40±0,44	10,0±1,5	28±5	60±7	122±7	220±42
2	Cl	114±15	194±20	440±36	610±84	2180±200	3860±370
3	Bz	78,0±8,6	250±24	380±30	470±90	995±52	3200±440
4	NO ₂	520±50	1380±120	2750±360	3720±330	7560±780	26800±9800
5	OCH ₃	0,39±0,04	0,70±0,06	1,76±0,17	3,80±0,40	10,50±0,90	19,0±1,7
6	CH ₃	0,68±0,09	1,19±0,10	1,85±0,17	3,74±0,26	5,20±0,60	9,24±0,70
7	N(CH ₃) ₂	11±2	29±3	140±14	176±17	615±85	4300±500
8	COAz	9,20±1,72	42±4	88±7	198±10	232±18	803±73

связано со стабилизирующим влиянием дисульфокислоты.

Реакция азосочетания была изучена кинетическими методами в водных буферных растворах при температуре 0° , 10° , 20° , 30° , 40° и 50°C и ионной силе 0.25. Для каждой из температур были получены константы скорости второго порядка реакций сочетания, учитывающие концентрацию активной формы азосоставляющей. Результаты кинетических измерений приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, диазосоединение, полученное на основе орто-аминобензофенона, несмотря на сильный акцепторный характер заместителя, менее активно в реакции азосочетания, чем галоидные производные. Особенно интересно аномальное поведение орто- N,N -диметиламинофенилдиазония, который более активен в реакции азосочетания, чем незамещенное производное.

В связи с тем, что характер влияния заместителей на потенциалы полуволн, соответствующие одноэлектронному восстановлению диазониевой группы, аналогичен таковому в реакции азосочетания [4], нами была предпринята попытка корреляции соответствующих полярографических и кинетических данных. Между этими величинами наблюдается удовлетворительная корреляция (рис.1).

Далее на основе полученных кинетических данных нами было проверено наличие изокинетической зависимости. При этом оказалось, что обработка результатов по методу Экенера позволяет выявить в координатах $\lg k_{T_1} - \lg k_{T_2}$ две прямые линии (рис.2).

Одной из этих прямых (I) принадлежат точки, соответствующие соединениям с заместителями H, Cl, Br, NO_2 , OCH_3 . Тангенс угла наклона этой прямой α при интервале надежности 0.98 равен 0.94 ± 0.56 . При данном наклоне прямой, определенном с такой значительной ошибкой нельзя отличить серию для указанных заместителей, ни от изоэнтальпийной, ни от изоэнтропийной ($T_1/T_2 = 0.84$).

По тангенсу углу наклона прямой II можно заключить,

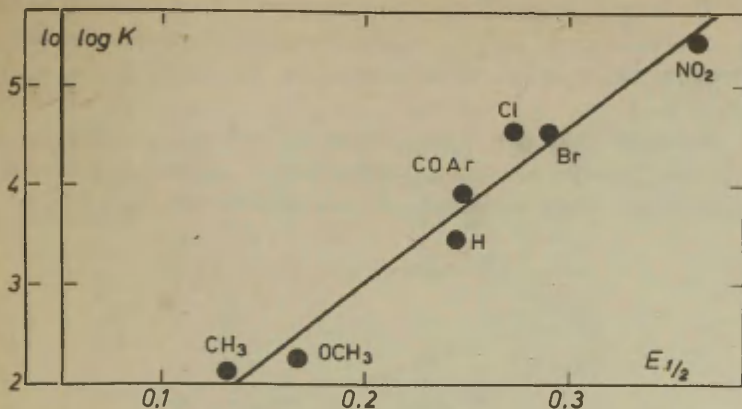


Рис.1. Линейная зависимость между значениями

$\lg K$ и $E_{I/2}$.

$$\lg K = (15,38 \pm 1,73) E_{I/2} + (0,022 \pm 1,230)$$

$$r = 0,969; \quad s = 3,26; \quad n = 7.$$

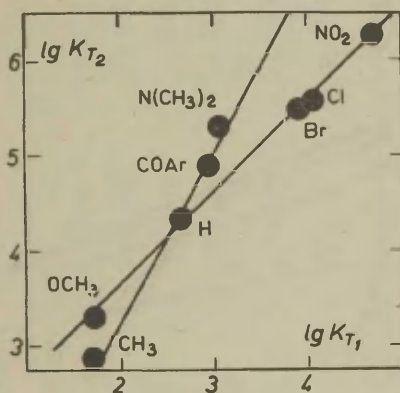


Рис.2. Зависимость между величинами $\lg K_{T_1}$ - $\lg K_{T_2}$ определенными при температурах 0° и $50^{\circ}C$.

I $\alpha = 0,94; \quad r = 0,952; \quad s = 3,71; \quad n = 5.$

II $\alpha = 1,71; \quad r = 0,994; \quad s = 1,37; \quad n = 4.$

что реакции азосочетания солей диазония с заместителями CH_3 , H , COAr , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ характеризуются изокинетической зависимостью и имеют изокинетическую температуру, равную $224 \pm 33^\circ\text{K}$.

Изучение влияния температуры на константы скоростей показало, что имеет место подчинимость рассматриваемой реакционной серии аррениусовской зависимости (рис.3).

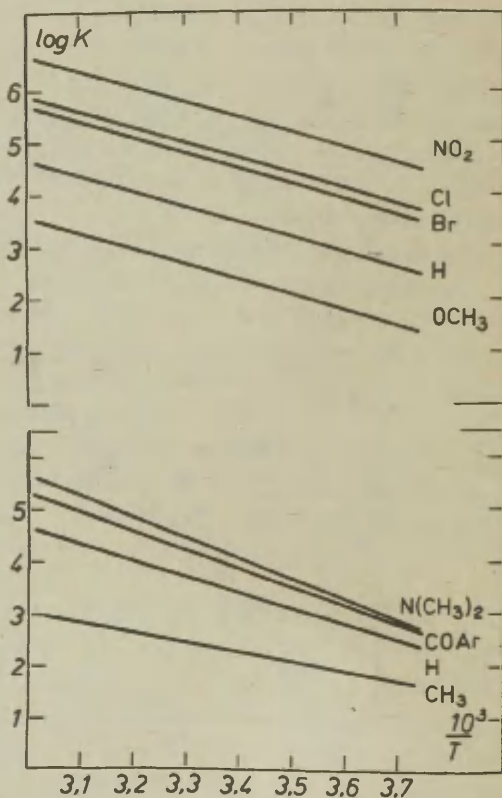


Рис.3. Зависимость $\lg K$ реакций сочетания с R-кислотой от температуры.

Таблица 2
 Параметры активации реакций сочетания с R -кислотой, определенные
 при температуре 293⁰K

№ Замести- п тель		ΔF^\ddagger ккал/моль	ΔH^\ddagger ккал/моль	ΔS^\ddagger кал/моль·град.	$T\Delta S^\ddagger$ ккал/моль
1	H	12,50±0,08	13,43±0,31	2,77±0,06	0,75±0,01
2	Cl	10,90±0,03	12,03±0,98	3,39±0,18	0,93±0,05
3	Br	11,00±0,03	10,83±1,40	-0,70±0,27	-0,19±0,07
4	NO ₂	9,84±0,05	10,21±0,89	0,91±0,14	0,24±0,04
5	OCH ₃	14,15±0,04	13,55±0,06	-1,80±0,12	-0,49±0,03
6	CH ₃	14,10±0,02	8,25±0,46	-19,90±0,07	-5,43±0,01
7	N(CH ₃) ₂	11,59±0,04	16,43±1,64	14,68±0,27	4,30±0,07
8	COAz	11,81±0,03	13,63±1,36	5,44±0,26	1,48±0,07

Для всех прямых коэффициент корреляции находится в пределах 0,982–0,998.

В этом случае также наблюдается разделение всех заместителей по характеру их влияния на две группы. К первой группе относятся соединения с заместителями Cl, Br, NO₂, OCH₃. Соответствующие этой группе арениусовские прямые параллельны друг другу, что позволяет определить серию с указанными заместителями как изоэнтальпийную. Для другой группы, куда входят заместители CH₃, H, COAz, N(CH₃)₂ эти прямые пересекаются. Это позволило определить для них изокинетическую температуру по Петерсену, которая оказалась равной 223±14°K.

Из анализа параметров активации, представленных в таблице 2, видно, что энтропийный фактор для соединений первой группы играет очень небольшую роль, а для остальных заместителей изменения в энтальпии и энтропии активации более существенны, чем изменения свободной энергии, что предполагает наличие компенсационного эффекта.

Действительно, для первой группы заместителей зависимость энтальпии активации от свободной энергии активации характеризуется низким коэффициентом корреляции, в то время как для второй группы она носит линейный характер (рис.4).

Изокинетическая температура, вычисленная из тангенса угла наклона прямой линии П, характеризующей эту зависимость, равна 218±42°K.

Таким образом, можно заключить, что для первой группы заместителей изокинетическое соотношение носит изоэнтальпийный характер. Для второй группы заместителей изокинетическая температура, определенная как генеральная средняя, равна 222±8°K, т.е. лежит ниже температуры эксперимента.

При построении моделей Стварта-Бриглеба оказалось, что заместители первой группы, находясь в орто-положении к diaзониевой группе, не испытывают никаких пространственных затруднений и влияние их на реакционный центр обусловлено только электронным взаимодействием.

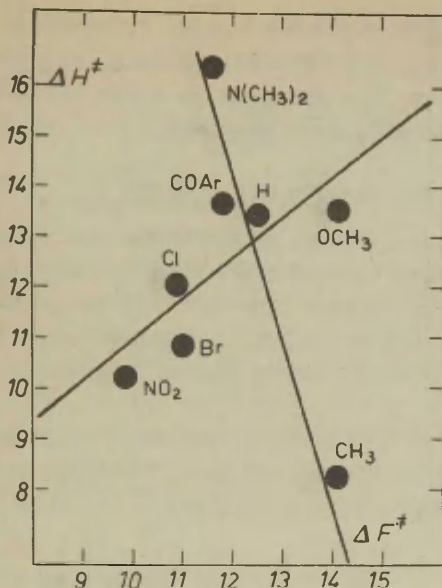


Рис. 4. Зависимость между величинами ΔH^\ddagger и ΔF^\ddagger для реакций сочетания с R - кислотой.

I - $\varphi = 1,00 \pm 0,27$; $r = 0,900$; $s = 0,83$; $n = 5$

II - $\varphi = -3,19 \pm 0,06$; $r = 0,960$; $s = 0,38$; $n = 4$

Для второй группы заместителей имеются пространственные препятствия, нарушающие передачу электронного влияния в π -системе. Особенно ярко это проявляется в случае N,N -диметиламиногруппы, которая из сильнейшего электронодонорного заместителя превратилась в электроноакцепторный. Возможность выведения $N(CH_3)_2$ -группы из сопряжения с электроноакцепторным реакционным центром может быть подтверждена с помощью реакции сочетания 3-метил-4- N,N -диметиламинофенилдиазония с кислотой Шеффера, константа скорости которой оказалась равной 832 ± 40 , в то время как константа скорости сочетания пара- N,N -диметиламинофенилдиазония с той же кислотой при одинаковых условиях

равна $0,051 \pm 0,006$. В данном случае этот эффект выражен несколько слабее, так как здесь возможно взаимное выведение $N(CH_3)_2$ и CH_3^- групп, в то время как диазониевая группа не нарушает своего положения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все диазосоединения, применяемые для кинетических исследований были приготовлены в виде фторборатов.

В качестве азокомпоненты применялась очищенная 2-нафтол-3,6-дисульфокислота, чистота которой проверялась с помощью тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое Al_2O_3 .

В таблице 3 приведены величины констант кислотности 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты при различных температурах, необходимые для расчета концентрации активной формы азосоставляющей.

Таблица 3.

Темп. °C	0°	10°	20°	30°	40°	50°
pKa	9,69	9,59	9,50	9,41	9,33	9,25

Константы кислотности определены потенциометрическим способом на потенциометре ЛПУ-01 при ионной силе 0,25. Все кинетические исследования проводились на фотоколориметре ФЭК-М.

В области pH от 5,3 до 7 реакционной средой служил фосфатно-щелочной буфер, а в области pH 7-9,4 применялась бора-фосфатная с ионной силой 0,25.

Концентрация диазокомпоненты была равна $0,5 \cdot 10^{-5}$ г-экв/л, концентрация азосоставляющей бралась в 50-кратном избытке.

Константы скорости реакций псевдопервого порядка определялись с помощью следующих уравнений /5/:

$$k_s = \frac{2,3}{t(1+q)} \lg \frac{D_k}{D_k - D_t(1+q)}$$

- где t - время
 D_t - оптическая плотность азокрасителя в момент времени
 D_k - оптическая плотность, соответствующая конечной концентрации красителя.
 D_∞ - оптическая плотность красителя, соответствующая концу реакции.
 q - степень разложения диазосоединений, которая определяется по формуле

$$q = \frac{D_k - D_\infty}{D_\infty}$$

Константы скорости псевдопервого порядка рассчитывались как средняя квадратичная из 3-4 параллельных измерений. Ошибка оценивалась с интервалом надежности 0,99.

Константа второго порядка K определялась как

$\frac{Ks}{[RO^-]}$ где $[RO^-]$ - концентрация активной формы азосоставляющей, которая, в свою очередь, определялась по формуле:

$$[RO^-] = \frac{C \cdot K_a}{[H^+] + K_a}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А.Пальм, Основы количественной теории орг. реакций изд. "Химия", 1967 г., стр. 325.
2. Marvin Charton., J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, № 3.
3. Л.М.Рождественская, И.Л.Багал, Б.А.Порай-Кошиц, Реакц. способн. орг. соед. 6, вып. 3(21), октябрь 1969, стр. 720-730.
4. М.П.Носкова, Ж.В.Белицкая, И.Л.Багал, Б.А.Порай-Кошиц, Этот выпуск, стр. 1025.
5. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta, 26, 1723 (1953).

Reactivity of Aromatic Diazo Compounds. II. Kinetics
of Azo Coupling of ortho-Substituted Diazonium
Salts with 2-Naphtol-3,6-disulphonic Acid

Zh.V. Belitskaya, M.V. Plakidina, I.L. Bagal
Chair of Organic Dyes, Leningrad Lensoviet Insti-
tute of Technology, Leningrad

Received November 15, 1971

S u m m a r y

The ortho-effect in the reactivity of phenyl diazo-
nium salts having little been investigated, we studied the
kinetics of the azo coupling of the ortho-substituted diazo-
nium cations with 2-naphtol-3,6-disulphonic acid in aqueous
buffer solutions at various temperatures. A linear correla-
tion between the rate constants and the half-wave potentials
of polarographic reduction of the diazonium group has been
observed (see Fig. 1 in the Russian text). The fact that
the azocoupling rate constant for o-dimethylaminophenyl di-
azonium is greater than for the unsubstituted compound indi-
cates that there is no resonance interaction between the sub-
stituent and the reaction site.

Analysis of the kinetic data obtained at different tempe-
ratures using the Exner method (see Fig. 2) and the Petersen
method (see Fig. 3), and the analysis of the activation para-
meters (see Table 2 and Fig. 4) allowed us to divide all the
compounds yielded into two groups on the basis of the kind
of interaction between the substituent and the reaction site.

For the first group, containing o-nitro-, o-chloro-, e-
-bromo-, and o-methoxy-compounds, only electronic interaction
with the reaction site has been observed with its isokinetic
dependence showing the isoenthalpic character. For the second
group, containing o-methyl-, o-dimethylamine-, and o-benzoyl-
derivatives, the conjugation between the substituent and
the benzene nucleus appears to be disturbed by steric hind-
rance. Here the isokinetic temperature is equal to $222 \pm 8^\circ\text{K}$.

The Unsubstituted compounds can equally well included
in either of the two groups

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ОСНОВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ.
КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗБ.А.Трофимов, Н.И.Шергина, С.Е.Коростова, Э.И.Косицына,
О.Н.Вылегжанин, Н.А.Недоля, М.Г.ВоронковИркутский институт органической химии СО АН СССР,
Иркутск

Поступило 20 ноября 1971 г.

Получены регрессионные уравнения, связывающие относительную основность простых эфиров ($\Delta\nu$ - смещение валентных колебаний ОН фенола при образовании им Н-связи с эфирами) с суммами индукционных ($\sum \sigma^*$), гиперконъюгационных ($\sum \Delta n$) и стерических ($\sum E_s^0$) констант заместителей. В наиболее общем виде сильная зависимость $\Delta\nu$ от строения эфира может быть приближенно описана линейным корреляционным уравнением с одним аргументом $\sum \sigma^*$. Точность аппроксимаций резко возрастает, если виниловые и ариловые эфиры выделить в самостоятельную корреляцию: р- π -сопряжение понижает основность эфиров (в единицах $\Delta\nu$ на 80-100 см^{-1}). Гиперконъюгационный вклад во всех случаях примерно на один порядок меньше индукционного. Стерический член пренебрежимо мал и статистически плохо определен. Можно предполагать наличие акцепторной гиперконъюгации в эфирах с участием атомов водорода в λ -положении к кислороду в качестве акцепторов электронов.

На примере алкоксисиланов и гексаметилдисилоксана (интенсивность р-d-взаимодействия в которых оценена $\Delta\nu$) показано, что полученные уравнения применимы для обнаружения и количественного выделения особых эффектов строения в эфироподобных кислородсодержащих основаниях.

Недавно^{1,2} обнаружено, что относительная основность^{*} простых эфиров (в единицах смещения $\Delta^{\text{ОН}}$ фенола как протонодонора) хорошо коррелирует с суммой σ^* -констант заместителей. При этом виниловые и ариловые эфиры образуют самостоятельную корреляцию вследствие эффекта $p-\pi$ -сопряжения. Поскольку эфиры являются весьма важным классом органических соединений, что в значительной степени определяется их способностью выступать в качестве слабых оснований, мы продолжили исследование зависимости основности эфиров от их строения. В этой работе мы стремились выяснить, насколько общими являются ранее найденные соотношения¹ и в какой степени они пригодны для корреляции основностей таких эфиров (например, циклических, сильно разветвленных, аллиловых или бензиловых, ацеталей), в молекулах которых предполагается наличие особых эффектов строения. Также преследовалась цель установить, оказывают ли влияние на основность эфиров гиперконъюгационные и стерические факторы.

За меру относительной основности эфира, как и раньше^{1,2}, была принята величина смещения валентных колебаний ОН фенола (Δ^{V}) при образовании им межмолекулярной водородной связи с эфиром. ИК-спектры растворов в CCl_4 снимались при комнатной температуре ($18-25^\circ$) в условиях, аналогичных описанным¹, с той лишь разницей, что в кювету сравнения помещался не чистый растворитель, а раствор исследуемого эфира в CCl_4 такой же концентрации, как и в кювете с фенолом. Это позволило полностью избавиться от дополнительных полос, обусловленных алкильными радикалами эфира, затруднявших в некоторых случаях обработку спектра. По данным ГХ-хроматографии все эфиры имели чистоту выше 99%.

Результаты измерений сведены в таблицу I. Там же для каждого эфира помещены суммы индукционных ($\sum \sigma^*$), гиперконъю-

^{*} Здесь и далее имеется в виду основность по отношению к гидроксильному водороду фенола. Основность эфиров по отношению к другим кислотам, возможно, будет подчиняться несколько иным закономерностям.



рациональных* ($\sum \Delta n$) и стерических ($\sum E_s^0$) констант заместителей. Зависимость $\Delta \nu = f(\sum G^*, \sum \Delta n, \sum E_s^0)$ аппроксимировалась уравнениями линейной регрессии по специальной программе для расчёта параметров множественной корреляции (ЭВМ БЭСМ-4). Данные таблицы I обрабатывались в виде четырех выборок: I - полный набор (все 79 эфиров); II - эфиры I, 2, 4, 5, 7-10, 13-18, 22-28, 30, 32-35, 38, 39, 42, 44, 46-49, 52, 54, 56, 57, 59, 60, 62-65, 70, 71, 73, 74, 77, 78 (исключены виниловые и ариловые эфиры); III - коррелировались только виниловые и ариловые эфиры (3, 6, 11, 12, 19-21, 29, 31, 36, 37, 40, 41, 43, 45, 51, 53, 55, 58, 61, 66-69, 72, 75, 76); IV - эфиры I, 7, 8, 13-17, 22-28, 33-35, 38, 39, 44, 46-48, 70, 73, 74 (не учитывались соединения, для которых возможны особые эффекты строения или неизвестны точные значения констант заместителей). Параметры корреляций получены для всех возможных комбинаций аргументов. В таблице 2 приведены коэффициенты парной (r) и множественной (R) корреляций и коэффициенты регрессионных уравнений (b_i) с их дисперсиями (даны в скобках) для выборок I-IV и различных комбинаций аргументов $0-Q^{**}$.

Как следует из результатов статистической обработки полного набора данных, величина $\Delta \nu$ находится в сильной линейной связи с константами G^* (табл.2). Это означает, что основность простых эфиров самого разнообразного строения определяется преимущественно индукционным эффектом заместителей. Гиперконъюгационный и стерический вклады, как это видно из абсолютных величин соответствующих коэффициентов регрессии (b_2 и b_3) и их дисперсий, малы по сравнению с индукционным эффектом (на 1-2 порядка) и статистически (критерий Стьюдента) плохо определены (хотя, как правило, значимы). По существу, зависимость относительной основности ($\Delta \nu$) любых эфи-


* Здесь $\Delta n = n_H + 0,4 n_C$, где n_H и n_C соответственно числа связей C-H и C-C в λ -положении к кислороду.

** Не приводятся характеристики для комбинации: $\sum \Delta n, \sum E_s^0$, поскольку $R = 0,21-0,46$.

Таблица I
Смещение $\Delta \nu$ и суммы констант заместителей эфиров

I	Эфир	$\Delta \nu, \text{см}^{-1}$	$\Sigma \sigma^*$	$\Sigma \Delta n$	ΣE_s^0
1	2	3	4	5	6
1	CH_3OCH_3	246	0	6	0
2		282	-0,24	4,8	0 ^{a)}
3	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}=\text{CH}_2$	93	+1,18	3,6 ^{б)}	+0,50 ^{в)}
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}\equiv\text{CH}$	90 ^{г)}	+1,96	3,6 ^{б)}	+0,25 ^{в)}
5		275	-0,26	4,8	-0,54 ^{ж)}
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}=\text{CH}_2$	155	+0,49	4,2 ^{б)}	-0,02 ^{з)}
7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	271	-0,20	4,8	-0,54
8	$\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_7\text{-н.}$	263	-0,115	5,4	-0,56
9	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	241	+0,18	5,4	-0,56 ^{е)}
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	256	+0,08	4,8	-0,83 ^{е)}
11	$\text{н.-C}_3\text{H}_7\text{OCH}=\text{CH}_2$	155	+0,47	4,2 ^{б)}	-0,29 ^{в)}
12	$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OCH}=\text{CH}_2$	169	+0,40	3,6 ^{б)}	-0,60 ^{в)}
13	$\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9\text{-н.}$	263	-0,130	5,4	-0,59
14	$\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9\text{-изо}$	262	-0,125	5,4	-1,13
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_7\text{-н.}$	272	-0,215	4,8	-0,83
16	$\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9\text{-трет.}$	295	-0,30	4,2	-2,14
17	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо}$	277	-0,29	4,2	-1,12
18	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	237	+0,36	4,8	-1,12 ^{е)}
19	$\text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{OCH}=\text{CH}_2$	183	+0,29	3,0 ^{б)}	-1,89 ^{в)}
20	$\text{н.-C}_4\text{H}_9\text{OCH}=\text{CH}_2$	160	+0,46	4,2 ^{б)}	-0,34 ^{в)}
21	$\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{OCH}=\text{CH}_2$	156	+0,465	4,2 ^{б)}	-0,88 ^{в)}
22	$\text{CH}_3\text{OC}_5\text{H}_{11}\text{-н.}$	263	-0,12 ^{ж)}	5,4	-0,60
23	$\text{CH}_3\text{OC}_5\text{H}_{11}\text{-изо}$	261	-0,13	5,4	-0,55
24	$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо}$	283	-0,38	3,6	-1,70
25	$\text{н.-C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7\text{-н.}$	276	-0,23	4,8	-1,12
26	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9\text{-н.}$	277	-0,23	4,8	-0,86
27	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9\text{-трет.}$	296	-0,40	3,6	-2,41
28	$\text{н.-C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо}$	287	-0,305	4,2	-1,41
29	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	157	+0,62	4,8	+0,25
30	$\text{н.-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	208	+0,63	4,8	-1,15 ^{е)}
31	$\text{н.-C}_5\text{H}_{11}\text{OCH}=\text{CH}_2$	155	+0,47	4,2 ^{б)}	-0,35 ^{в)}

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6
32	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_{13}$ -изо	262	-0,13 ^{з)}	5,4	-0,55 ^{з)}
33	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_5\text{H}_{11}$ -н.	275	-0,22 ^{ж)}	4,8	-0,87
34	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_5\text{H}_{11}$ -изо	272	-0,23	4,8	-0,82
35	изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_4\text{H}_9$ -трет.	305	-0,49	3,0	-2,99
36	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}=\text{CH}_2$	107	+1,21 ^{б)}	3,0 ^{б)}	+0,50 ^{б)}
37	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	165	+0,52	3,6 ^{б)}	-0,02
38	н.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$ -н.	278	-0,26	4,8	-1,18
39	трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$ -трет.	329 ^{и)} 313 ^{к)}	-0,60	2,4	-4,28
40	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	124	+1,38	3,6 ^{б)}	-0,31 ^{е)}
41	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	150	+0,80	3,6 ^{б)}	-0,31 ^{е)}
42	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	219	+0,115	4,8	-0,98
43	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9$ -н.	164	+0,49	3,6 ^{б)}	-0,34
44	н.- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OC}_5\text{H}_{11}$ -н.	275	-0,24 ^{ж)}	4,8	-1,20
45	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$	115	+1,24	2,4 ^{б)}	+0,50
46	н.- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OC}_6\text{H}_{13}$ -н.	278	-0,24	4,8	-1,10
47	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	236	+0,43	4,8	-1,42
48	н.- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OC}_8\text{H}_{17}$ -н.	280	-0,24	4,8	-1,06
49	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$	221	+0,65	3,6 ^{л)}	-0,52
50		235	+0,67	4,8	-0,54 ^{д)}
51	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$	123	+1,13	4,2 ^{б)}	-0,27 ^{в,м)}
52	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	257 ^{и)}	+0,19	3,6 ^{л)}	-2,41 ^{н)}
53	$\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}=\text{CH}_2$	118	+0,80	4,2 ^{б)}	-0,72 ^{о)}
54	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	153	+1,11 ^{п)}	4,8	-1,53 ^{е)}
55	$\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$	137 ^{р)} 245 ^{о)}	+0,80	4,2	-0,72 ^{о)}
56	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	241	+0,299	4,2 ^{л)}	-1,80 ^{т)}
57	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	198 ^{у)}	+0,97 ^{п)}	4,8	-1,16 ^{е,о)}
58	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}(\text{C}_3\text{H}_7-l)\text{OCH}=\text{CH}_2$	136 119	+0,93	3,6 ^{л)}	-3,48 ^{ф)}
59	$\text{CH}_2(\text{OC}_4\text{H}_9-n)_2$	229	+0,369	4,8	-1,12 ^{х)}
60	н.- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OC}_4\text{H}_9$ -н.	239	+0,28	4,2	-1,10
61	$\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_5$	126 ^{у)}	+0,87	4,2 ^{б)}	-0,72 ^{о)}

Продолжение таблицы I

I'	2	3	4	5	6
62	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-н.})$	242	+0,269	4,2 ^{л)}	-I,80
63	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CI}$	150	+I,05	5,4 ^{л)}	-0,57
64	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CI}$	145	+0,95	4,8 ^{л)}	-0,84
65	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CI}$	208	+0,385	5,4	-I,10
66	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CI}$	120	+I,0	4,2 ^{б)}	-0,85
67	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{F}$	117	+I,1	4,2 ^{б)}	-0,85 ^{д)}
68	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	118	+I,0	4,2 ^{б)}	-0,85 ^{д)}
69	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{J}$	123	+0,92	4,2 ^{б)}	-0,85 ^{д)}
70	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CI}$	227	+0,285	4,8	-I,37
71	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CI}$	242	+0,04	3,6	-3,98 ^{ч)}
72	$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	142	+0,45	4,2	+0,25 ^{м)}
73	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CI}$	117	+I,44	4,8	-I,37
74	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CI}$	178	+0,77	4,8	-2,20
75	$\text{CCl}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9$	136 ^{щ)}	+0,85	4,2 ^{б)}	-0,34 ^{в)}
76	$\text{CCl}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_9\text{-трет.}$	150 ^{щ)}	+0,68	3,0 ^{б)}	-I,89 ^{в)}
77	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	174	+0,77 ^{а)}	4,8	-2,20 ^{д)}
78	$\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	148	+I,06 ^{п)}	4,8	-I,5 ^{я)}
79	$\text{CCl}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CI}$	110 ^{щ)}	+I,37	4,2	-0,85 ^{в)}

Примечание к таблице I.

а) Принята как для CH_3OCH_3 . б) Принято, что связь C=C вступает в гиперконъюгацию как две связи C-C, а связь C≡C - как три связи C-C. в) E_s^0 для $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CCl}_2=\text{CH}$ и $\text{CH}=\text{C}$ приняты как для C_6H_5 (+0,25) /3/. г) 0,75 М этоксиэтина и 0,03 М фенола в CCl_4 /4/. д) Принята как для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$. е) E_s^0 для $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$ приняты как для $\text{C}_3\text{H}_7\text{-н.}$ ж) Для $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-н.}$ з) Принята равной -0,12, согласно /5/. и) Принята как для $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-изо.}$ л) Из работы /6/. м) Из работы /7/. н) Принято, что C-O и C-Cl связи вступают в гиперконъюгацию аналогично связи C-C. о) E_s^0 для $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2$ принята как для CH_3OCH_2 (-0,52). п) E_s^0 для $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ принята как для $\text{C}(\text{CH}_3)_3$. р) E_s^0 для $\text{CH}_2^{\text{р}}$

$=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2$ и для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2$ принята как для $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ (-0,97). ^{п)} Для атома кислорода $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$. ^{р)} Для атома кислорода $\text{OCH}=\text{CH}_2$. ^{о)} Для атома кислорода OC_2H_5 . ^{т)} E_s^0 для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}(\text{CH}_3)$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}(\text{CH}_3)$ приняты как для $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CH}$ (-1,53). ^{у)} Максимум двух налагающихся полос. ^{ф)} E_s^0 для $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{C}_3\text{H}_7-i)\text{CH}$ принята как для $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}$ (-3,73). ^{х)} E_s^0 для $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2$ принята как для C_8H_{17} (-0,53). ^{ц)} E_s^0 для $(\text{CH}_2)_2\text{F}$, $(\text{CH}_2)_2\text{Br}$, $(\text{CH}_2)_2\text{I}$ приняты как для $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ (-1,10). для $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ принята равной полусумме E_s^0 $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, т.е. -2,45. ^{ш)} E_s^0 для *p*- BrC_6H_4 принята как для C_6H_5 (+0,25). ^{щ)} Данные Н.И.Шергиной, Э.И.Косицкой, А.Н.Мирсковой и Э.Ф.Зориной (в печати). ^{э)} Принята как для $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$. ^{д)} θ^* для $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ принята как для $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ (~0,26), ^{н)} E_s^0 принята ориентировочно равной сумме E_s^0 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2$ и C_3H_7 -н.

ров от их строения может быть приближенно описана линейным корреляционным уравнением только с одним аргументом ($\Sigma\theta^*$).

Исключение из анализа эфиров, для которых возможно *p*- π -сопряжение (выборка П), резко улучшает качество корреляции (табл.2): средне-выборочная дисперсия сокращается почти вдвое, а коэффициенты корреляции повышаются до 0,98. При этом гиперконъюгационный и стерический члены по-прежнему малы и остаются на границе значимости.

Таким образом, мы получили более развернутое и общее статистическое подтверждение ранее^{1,2} отмеченного распада зависимости $\Delta\nu = f(\Sigma\theta^*)$ на две прямые, одна из которых соответствует насыщенным, другая - виниловым и ариловым эфирам. Рис.1 наглядно иллюстрирует общее понижение основности эфиров за счёт *p*- π -сопряжения. Интенсивность этого эффекта у различных групп эфиров, объединенных в выборке Ш (винилалкиловых, дивиниловых, дихлорвиниловых, арилалкиловых, диариловых) не должна быть одинакова - отсюда худшее качество корреляций (табл.2). При более детальном рассмотрении для каждой из этих групп следует, конечно, искать свою корреляцию. Полу-

Таблица 2. Коэффициенты парной (r) и множественной (R) корреляции и параметры регрессии

$$\Delta v = b_0 + b_1 \Sigma \sigma^* + b_2 \Sigma \Delta n + b_3 \Sigma E_s^0$$

Выборки	а)	r			R	b_0	b_1	b_2	b_3
		$\Sigma \sigma^*$	$\Sigma \Delta n$	ΣE_s^0					
I	O				0,935	179(23; 2) ^{б)}	-102(5; 0,1)	128(4; 0,03)	-9(3; 0,02)
	P				0,927	206(24; 2)	-106(5; 0,1)	9(4; 0,03)	
	Q	-0,922	0,239	-0,283	0,929	236(24; 3)	-105(5; 0,1)		-7(3; 0,02)
II	O				0,980	294(10; 10)	-90(3; 0,3)	-8(3; 0,3)	2(2; 0,12)
	P				0,979	278(11; 3)	-90(3; 0,3)	-5(2; 0,1)	
	Q	-0,977	-0,214	-0,203	0,976	251(11; 3)	-91(3; 0,3)		-2(2; 0,06)
III	O				0,871	187(16; 13)	-82(7; 0,8)	4(8; 0,5)	-2(3; 0,14)
	P				0,863	195(17; 20)	-84(7; 0,8)	2(7; 0,8)	
	Q	-0,869	0,147	-0,088	0,855	203(18; 3)	-85(9; 0,7)		-1(3; 0,19)
IV	O				0,989	275(6; 19)	-93(3; 1,3)	-5(2; 0,4)	-1(1; 0,06)
	P				0,989	276(6; 13)	-93(3; 1,4)	-5(2; 0,3)	
	Q	-0,985	-0,465	-0,221	0,985	248(7; 2)	-95(3; 1,3)		3(1; 0,05)

а) O: $\Sigma \sigma^*$, $\Sigma \Delta n$, ΣE_s^0 ; P: $\Sigma \sigma^*$, $\Sigma \Delta n$; Q: $\Sigma \sigma^*$, ΣE_s^0

б) В скобках—дисперсия и вклад в нее за счет ошибки измерения

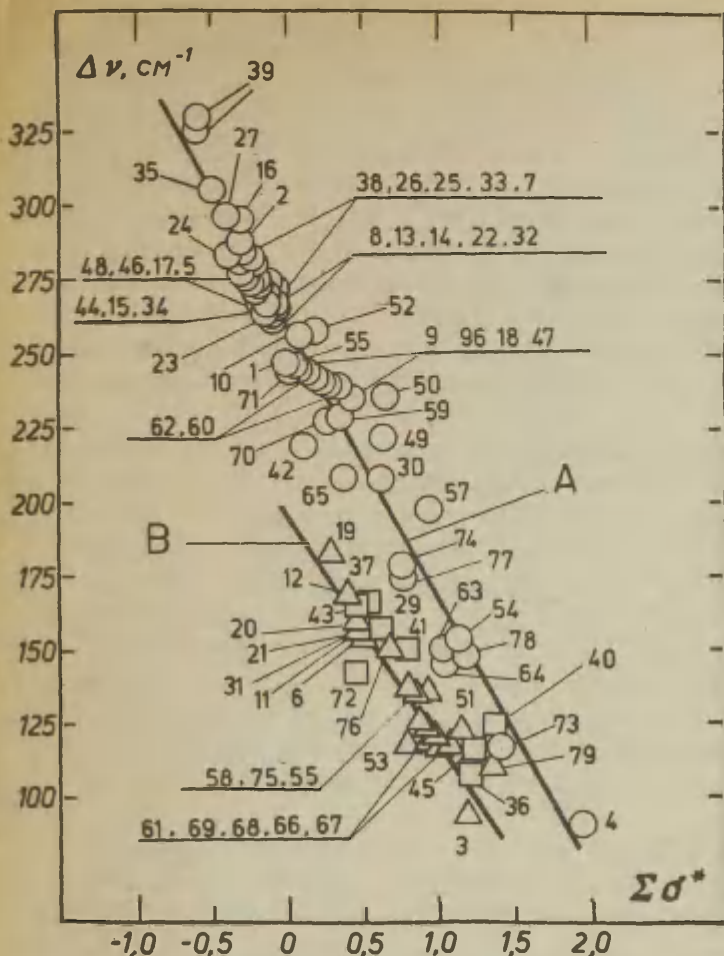


Рис. I. Зависимость $\Delta\nu$ от $\Sigma\sigma^*$: \circ - предельные и другие эфиры, кроме α, β -этиленовых и ариловых (прямая А); Δ - α, β -этиленовые и \square - ариловые эфиры (прямая Б).

ченные результаты, как и предыдущие^I, опровергают^Ж выводы японских исследователей⁹ о том, что р- π -сопряжение в виниловых эфирах якобы повышает их основность по сравнению с соответствующими насыщенными эфирами^{ЖЖ}. Кроме того, результаты, приведенные в таблице 2 для выборки III, еще раз убедительно свидетельствуют, что электроно-донорные свойства эфиров с р- π -сопряжением очень сильно и закономерно связаны с индукционным эффектом радикалов, причем последний является практически единственной причиной изменения основности и в этом случае. Следовательно, как было уже отмечено², оценки^{IO, II} энергии р- π -сопряжения в ариловых эфирах, сделанные без учета индукционного эффекта, нельзя считать корректными.

Дисперсии коэффициентов регрессий (табл.2) сравнимы с вкладами в эти дисперсии, обусловленными только ошибкой эксперимента (последние вычислены, как описано в работе¹²), исключение - уравнения регрессии, полученные для выборки I. Это означает, что в данном случае полнота системы $\Delta \nu = \frac{1}{\nu} (\sum \delta^*, \sum \Delta n, \sum E_s^0)$ достигнута, т.е. дальнейшее улучшение корреляции включением новых аргументов статистически неоправдано. Таким образом, если и существуют другие общие эффекты, влияющие на основность эфиров и линейно независимые от рассматриваемых, то они являются довольно слабыми и не могут быть достоверно обнаружены при данной точности измерений.

Что же касается особых частных эффектов, предположительно присущих отдельным типам или представителям (стерическое напряжение в разветвленных эфирах, вызванное оттал-

* Вывод о пониженной способности виниловых эфиров к образованию Н-связи впервые был сделан одним из нас⁸ еще в 1947 г. на основании экспериментальных данных по растворимости ацетилена в винилбутиловом эфире.

ЖЖ Приведенные в работе⁹ значения $\Delta \nu$ для винилбутилового (260 см⁻¹) и этилбутилового (217 см⁻¹) эфиров находятся в поразительном несоответствии с нашими (табл. I)^I и литературными⁶ данными.

квиванием радикалов и имеющее, например, в ди-трет.-бутиловом эфире энергию 7,6 ккал/моль, согласно¹³; напряжение в циклических эфирах, по некоторым данным^{14,15}, сильно влияющее на основность; гем.-сопряжение¹⁶ в аллиловых эфирах и ацеталах), то анализ индивидуальных отклонений от поверхностей регрессий не дает повода считать, что эффекты такого рода как-то проявляются при образовании эфирами водородной связи с фенолом. В выборке II, например, из корреляций в наибольшей степени выпадают (рис. I) следующие эфиры (в скобках даны отклонения в единицах средне-выборочной дисперсии S_0): 16(1,4), 18(1,4), 24(2,6), 42(2,1), 47(2,7), 49(1,2), 52(2,7), 64(2,5), 71(1,2), 78(1,1). В число отклонений попадают отдельные разветвленные (16,24), аллиловые (18) и бензиловые (42,47) эфиры, а также ацетали (49,52) и α -хлорэфир (64). Однако было бы необоснованно связывать эти отклонения с какими-то особыми эффектами строения, т.к. другие представители указанных групп хорошо подчиняются найденным уравнениям (см. также рис. I). Необходимо еще учитывать, что для некоторых эфиров в таблице I, в том числе для многих выпавших из корреляций, приняты приближенные значения гиперконъюгационных и стерических констант исходя из структурных аналогий. Это, конечно, не могло не отразиться на точности аппроксимаций. Если же исключить из анализа все сомнительные случаи (выборка IV, табл. 2), то корреляция существенно улучшается ($R = 0,99$, $S_0 = 6,0$), наибольшие отклонения* дают три эфира: 24(2,0^{жж}), 47(3,8), 65(1,2), причем лишь одно из них (для дибензилового эфира, 47) выходит за доверительный интервал величины Δv (по Стьюденту). Поэтому уравнение регрессии, полученное из выборки IV для полного набора аргументов (0, табл. 2):
$$\Delta v = 275 - 93 \sum \sigma^* - 5 \sum \Delta \rho \quad (I),$$
 лучше всего подходит к роли стандартного для обнаружения особых эффектов строения в кислородсодержащих эфироподобных основаниях. Покажем, например, как с помощью этого уравнения можно доказать наличие p-d-взаимодействия и оценить его ин-

* Однако, если использовать литературные^{6,7} значения Δv , то для эфиров 24 и 47 отклонений не наблюдается.

xx Отклонение в единицах S_0 .

тенсивность в системах, где рядом с кислородом находится атом кремния. В таблице 3 для двух алкоксисиланов и гексаметилдисилоксана сопоставлены экспериментальные значения $\Delta\nu$ с вычисленными по уравнению (I). Разность между экспериментальным и вычисленным значением $\Delta\nu$, т.е. величина отклонения от поверхности регрессии ($\Delta\Delta\nu$), может быть принята за меру интенсивности р-d взаимодействия, "очищенного" от индукционного эффекта.

Таблица 3

Оценка интенсивности р-d-взаимодействия в алкоксисиланах и гексаметилдисилоксане

Основание	$\Delta\nu$, см^{-1}		Интенсивность р-d-взаимодействия, $\Delta\Delta\nu$, см^{-1}
	эксперимент	вычислено ^{а)}	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O Si}(\text{CH}_3)_3$	271 ^{б)}	333	-62
$(\text{CH}_3)_3\text{CO Si}(\text{CH}_3)_3$	261 ^{б)}	358	-97
$(\text{CH}_3)_3\text{Si O Si}(\text{CH}_3)_3$	169 ^{б)}	397	-228
	157 ^{в)}		-240

а) Принято, что связь Si-C вступает в гиперконъюгацию аналогично связи C-C, σ^* для $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ взята равной -0,72 по I^{7. б)} и 3^{6. в)} и 3^{7.}

Как видно из таблицы 3, для $\text{C}_2\text{H}_5\text{O Si}(\text{CH}_3)_3$ разность $\Delta\Delta\nu$ (-62 см^{-1}) почти на порядок величины превышает средне-выборочную дисперсию. Таким образом, мы видим, что р-d-взаимодействие действительно очень существенно понижает основность алкоксисиланов. При переходе от триметилэтоксисилана к $(\text{CH}_3)_3\text{CO Si}(\text{CH}_3)_3$ разность $\Delta\Delta\nu$ возрастает в 1,5 раза. Это определенно указывает на сильную зависимость интенсивности р-d-взаимодействия от индукционного эффекта заместителя у атома кислорода (доноры в соответствие с ожиданиями усиливают взаимодействие). В случае гексаметилдисилоксана разность $\Delta\Delta\nu$ более, чем в 2 раза превышает таковую для триметил-трет.бутоксисилана, т.е. насыщение и конкуренция р-d-эффектов для атома кислорода в этом соединении отсутствует (скорее наоборот, р-d-взаимодействие здесь еще более усилено).

лено).

Как уже отмечалось выше, в "лучших" регрессионных уравнениях (табл.2, выборки II и IV) "гиперконъюгационный" член, хотя и не велик по абсолютной величине, но статистически значим, т.е. можно обоснованно говорить об эффекте, связанном с числом водородных атомов в α -положении к кислороду, тем более, что этот эффект уже был количественно детектирован дважды^{12,18} методом спектроскопии ПМР. Основность эфиров понижается с увеличением числа α -C-H связей (по отношению к атому кислорода). Это следует из знака коэффициента перед аргументом $\sum \Delta n$ (для выборок II и IV). Таким образом, получено еще одно доказательство в пользу ранее^{5,19-21} высказанной гипотезы о возможности акцепторной гиперконъюгации с участием атома водорода в качестве акцептора электронов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б.А.Трофимов, Н.И.Шергина, Э.И.Косицына и др., этот сборник, 6, вып.4, 902 (1969).
2. Б.А.Трофимов, Н.И.Шергина, Э.И.Косицына, С.Г.Шевченко, ЖОрХ, 6, 1307 (1971).
3. Справочник химика.Т.3. 2-е изд. М.-Л., 1964, 956.
4. В.Zwanenburg, W.Drenth, Rec.trav.Chim., 82, 879, 891 (1963).
5. Б.А.Трофимов, И.С.Емельянов и др., этот сборник, 6, вып. 4, 934 (1969).
6. R.West, L.S.Whatley, K.J.Lake, J.Am.Chem.Soc., 83, 761 (1961).
7. L.J.Bellamy, G.Eglinton, J.F.Morgan, J.Chem.Soc., 1961.4762.
8. М.Г.Воронков, ЖФХ, 21, 970 (1947).
9. Zen-ichi Yoshida, N.Isibe, Spectrochim.Acta, 24A, 893 (1968).
10. I.P.Romm, E.N.Garyanova, K.A.Kocheshkov, Tetrahedron, 25 (12), 2455 (1969).
11. И.П.Ромм, В.В.Копылов и Е.Н.Гурьянова, ЖСХ, 11, 671 (1970).
12. Б.А.Трофимов, Г.А.Калабин, О.Н.Вылегжанин, сообщение X из серии "Электрофильное присоединение к органооксиэтиле-

- нам, Этот выпуск стр. 943.
13. E.J. Smutny, A. Bondi, J. Phys. Chem., 65, 546 (1961).
 14. Э.М. Арнетт, в книге "Современные проблемы физической органической химии", "Мир", М., 1967, 195.
 15. Дж. Хэммонд, в книге "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, М., 1960, 431.
 16. И.П. Бирюков, М.Г. Воронков, Coll., 32, 830 (1967).
 17. Ю.А. Жданов, В.И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Рост. ун-та, 1966, 376.
 18. Б.А. Трофимов, Г.А. Калабин, О.Н. Вылегжанин, сообщение XI из серии "Электрофильное присоединение к органическим этиленам", Этот выпуск стр. 981.
 19. М.Ф. Шостаковский, Б.А. Трофимов и др., Усп. хим., 37, 2070 (1968).
 20. Б.А. Трофимов и др., этот сборник, 6, вып. 4, 919 (1969).
 21. М.Ф. Шостаковский, А.С. Атавин, Б.А. Трофимов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2100.

Relative Basicity and Structure of Ethers.
Correlation Analysis

B.A. Trofimov, N.I. Shergina, S.E. Korostova,
E.I. Kositsyna, O.N. Vylegjanin, N.A. Nedolya,
M.G. Voronkov

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

Received November 20, 1971

S u m m a r y

The relations between the basicity of ethers and their structure have been studied. The relative basicities of a number of ethers (R^1OR^2) were correlated with the sums of inductive ($\sum \sigma^*$), hyperconjugative ($\sum n$) and steric (E_s°) constants for their radicals (R^1, R^2). The shift ($\Delta \nu$) of the phenol O-H stretching frequency due to the hydrogen

bond formation with various ethers served as quantitative measure of their relative basicity. The IR spectra were measured in CCl_4 solutions under the conditions described previously¹ with the exception that the ether- CCl_4 solution of the same concentration as it was in the working cell was substituted for the pure solvent.

The data in Table 1 (see the Russian text) have been treated as four sets: (I) the series of all the 79 ethers; (II) a series obtained by excluding from set I all the vinyl and aryl ethers; (III) a series of only the vinyl and aryl ethers; (IV) a series obtained by excluding from set II all the ethers with unreliable substituted constants.

The approximate values of substituent constants, derived by structural analogy, were ascribed to the ethers of unreliable substituent constants.

The appropriate least square regression analyses were carried out according to a special computer programme to obtain the equation coefficient, b_i , (see Table 2), their dispersions (net dispersions are given in brackets, contributions due to the experimental error, in range of $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, are given in square brackets), and the coefficients for the pair, r , and multiple, R , correlations as well.

As it follows from the results obtained for the series as a whole (set I) the basicity - structure relation of ethers can well be approximated most generally by the two parameters' correlation equation with ΣG^* as an argument. Therefore, the inductive effect gives rise to the most notable changes in basicity. The hyperconjugative and steric contributions proved to be nearly by one power of ten smaller than the inductive effect and, consequently, could be neglected. Moreover, they are barely statistically definite. The more particular approach, however, shows a splitting of the rough net correlation to two of the closer ones (see Fig.1); the first includes all the saturated and cyclic ethers (set II), the second - the vinyl and aryl ones (set III). This splitting should be interpreted as the $p-\pi$ conjugation interference occurring in α, β -

unsaturated ethers, so reinforcing our preliminary findings¹. The correlation indices for the most "pure" set IV (see Table 2) leave no doubt that if we used proper meanings of the substituent constants then the relationships sought for sets II and III would be much closer.

The coefficient dispersions of the equations derived can be compared with the contributions due to the experimental errors, that is, no other effects influence the basicity of ethers, at least no ones can be proved within the used measurement precision. All particular deviations from the relationships are found to bear a chance character and therefore cannot be accounted for any extraordinary intrinsic interaction. If there are such effects on the ether basicity as FBI-strains, gem.-conjugation and the like, they cannot be followed distinctly by the hydrogen bond formation of ethers with phenol.

The sign of the hyperconjugative term in the better correlations (sets II and IV) implies a special interaction (even in the ground state) in which the hydrogen atoms behave as acceptors of unshared electron pairs of oxygen, so confirming our earlier assumptions¹⁹⁻²¹.

The relationships, especially the best one for set IV, are shown to be applicable for the evaluation of the specific effects on relative basicity of the ether-like oxygen-containing bases, such as the p-d conjugation in alkoxy silanes and siloxanes.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭФИРОВ БРОМУКСУСНОЙ
КИСЛОТЫ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Л.А.Перельман, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, Л.И.Ворошилова

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

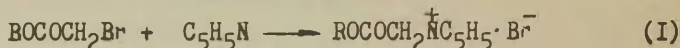
Поступило 20 ноября 1971 г.

Изучена кинетика взаимодействия эфиров бромуксусной кислоты ROCOCH_2Br (где R - арильный или алкильный радикал) с пиридином и анилином в нитробензоле. Сравнение величины ρ^0 для реакций с участием соединений $\text{ArOCOCH}_2\text{Br}$ с полученными ранее аналогичными величинами для соединений типа ArCOCH_2Br показывает, что введение между бензольным ядром и карбонильной группой мостикового атома кислорода уменьшает чувствительность реакционной серии к электронному воздействию заместителя примерно в два раза. Влияние структуры алкилбром-ацетатов на их реакционную способность осуществляется по электронному и стерическому механизмам. На основе принципа изостерности предпринята попытка количественного учета стерического эффекта алкильных радикалов и оценено влияние изменения сопряжения карбонильной группы при переходе от ароматических к жирным эфирам бромуксусной кислоты. Для всех изученных реакций рассчитаны активационные параметры.

При исследовании кинетики реакций нуклеофильного замещения в α -галогенкарбонильных соединениях ранее нами было рассмотрено взаимодействие различных α -бромкетонов типа RCOCH_2Br с аминами /1/. В настоящей работе представлены результаты по изучению скорости однотипных реакций с участием

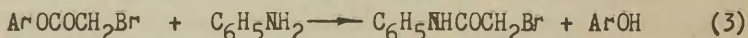
эфиров бромуксусной кислоты (ROCOCH_2Br), в которых в отличие от α -бромкетонов заместитель R отделён от карбонильной группы мостиковым атомом кислорода. Как и раньше /1/, в качестве нуклеофильных партнеров использованы пиридин и анилин, а средой избран нитробензол.

Подобно процессам с участием α -бромкетонов, настоящие реакции протекают в соответствии с уравнением (1), если речь идет о третичном амине, и суммарной схемой (2) для случая первичного амина. Скорость указанных реакций описывается уравнением второго порядка (первого по каждому из реагентов):



Исключение составляют реакции арилбромацетатов с анилином и изопропил- и трет.-бутилбромацетатов с обоими нуклеофилами. В этих случаях наблюдаемые константы скорости второго порядка заметно падают по ходу процесса.

При взаимодействии анилина с ароматическими эфирами бромуксусной кислоты отмеченное падение константы скорости объясняется тем, что здесь наряду с исследуемым процессом, протекающим по схеме (2), возможно побочное бромацетилирование первичного амина:



Скорость последней реакции должна возрастать с увеличением электроотрицательности арильного радикала в субстрате /2/. Действительно, при переходе от 4-толилбромацетата к 4-хлорфенилбромацетату максимальный выход реакции (2), определяемый по количеству образовавшихся бромид-ионов, заметно снижается. Дальнейшее увеличение электроотрицательности арила приводит к тому, что, например, 4-нитрофенилбромацетат в реакциях с аминокислотами выступает уже только в качестве ацилирующего агента, причём более эффективного, чем ацилгалогениды /3/. Для количественной характеристики реакций типа (2) в отмеченных случаях нами использовались величины, полу-

ченные экстраполяцией /4/ наблюдаемых констант скорости второго порядка на начальное время реакции (нулевой выход), когда изменениями концентраций реагентов за счет побочных процессов можно пренебречь. Этот прием правомерен по той причине, что измерение скорости в данном случае производилось по нарастающей концентрации бромид-ионов, что характерно именно для реакции (2), но не для реакции (3).

Причины, обуславливающие падение по ходу процесса наблюдаемых констант скорости в реакциях с участием изопропил- и трет.-бутилбромацетатов, в настоящее время нам не совсем ясны. Определение интересующих нас констант скорости реакций (1) и (2) здесь также осуществляли экстраполяционным методом.

Средние значения констант скорости, полученные из всех кинетических опытов при различных начальных концентрациях реагентов, для всех реакций α -бромэфиров с пиридином и анилином представлены соответственно в табл. I и 2. Для сравнения здесь же даются аналогичные константы для реакций с участием фенацилбромида и бромацетона. Приведенные в обеих таблицах активационные параметры исследуемых процессов по своим значениям практически совпадают с аналогичными величинами для реакций замещенных фенацилбромидов с теми же аминами (см. I).

Как видно из сопоставления кинетических данных для реакций фенилбромацетата и фенацилбромида (ср. №10 и №2 в табл. I и 2), введение между фенилом и карбонильной группой атома кислорода приводит к снижению реактивности α -бромкарбонильного соединения в два-три раза. При объяснении такого явления необходимо учесть различия как в электронных, так и пространственных эффектах фенокси- и фенильной групп. Так, если учитывать только индукционное влияние фенила и феноксила (δ^* соответственно равны 0.60 и 2.38 /5/), то, принимая во внимание характер влияния заместителей в рассматриваемых реакционных сериях (положительные значения ρ /I/), следовало бы ожидать не падения, а возрастания скорости при переходе от фенацилбромида к фенилбромацетату. Что же касается стерического влияния радикала, присоединенного к карбонильной группе, то по этому поводу можно высказать следующие сообра-

Таблица I

Константы скорости и активационные параметры для реакций α -бромкарбонильных соединений с пиридином

№ п/п	R в RСОСН ₂ Br	$k \cdot 10^4$ (л·моль ⁻¹ ·сек. ⁻¹)			E (ккал·моль ⁻¹)	- ΔS^\ddagger (энтр. ед.)	lg A
		25°	40°	55°			
I	4-СН ₃ С ₆ Н ₄ О	5.31 ± 0.02	14.6 ± 0.1	35.1 ± 0.1	12.4 ± 0.1	34.6 ± 0.7	5.79 ± 0.15
2	С ₆ Н ₅ О	5.89 ± 0.00	15.7 ± 0.0	39.0 ± 0.0	12.4 ± 0.2	34.5 ± 0.6	5.86 ± 0.13
3	4-С1С ₆ Н ₄ О	6.16 ± 0.01	16.3 ± 0.0	41.7 ± 0.2	12.5 ± 0.2	34.2 ± 0.8	5.92 ± 0.17
4	3-С1С ₆ Н ₄ О	6.74 ± 0.02	18.0 ± 0.1	44.9 ± 0.3	12.4 ± 0.2	34.2 ± 0.5	5.92 ± 0.11
5	СН ₃ О	2.45 ± 0.05	7.20 ± 0.17	17.1 ± 0.2	12.8 ± 0.5	34.8 ± 1.2	5.79 ± 0.35
6	С ₂ Н ₅ О	2.60 ± 0.02	7.06 ± 0.08	18.6 ± 0.3	12.9 ± 0.3	34.8 ± 0.7	5.85 ± 0.20
7	н-С ₃ Н ₇ О	2.31 ± 0.03	6.27 ± 0.05	15.7 ± 0.0	12.6 ± 0.2	35.8 ± 0.5	5.57 ± 0.11
8	изо-С ₃ Н ₇ О	0.807 ± 0.040	2.27 ± 0.26	4.68 ± 0.17	11.1 ± 0.6	43.7 ± 1.7	4.07 ± 0.42
9	трет.-С ₄ Н ₉ О	0.390 ± 0.020	-	-	-	-	-
10	С ₆ Н ₅ /I/	19.3 ± 0.2	48.0 ± 1.0	126 ± 2	11.9 ± 0.5	33.8 ± 1.7	6.01 ± 0.32
11	СН ₃ /I/	13.3 ± 0.1	35.0 ± 0.7	77.9 ± 0.6	11.5 ± 0.3	35.8 ± 1.0	5.57 ± 0.23

Таблица 2

Константы скорости и активационные параметры для реакции α -бромкарбонильных соединений с анилином

№ п/п	R в BrCOCH_2Br	$k \cdot 10^5 (\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1})$			E (ккал·моль ⁻¹)	$-\Delta S^\ddagger$ (энтр.ед.)	lg A
		25°	40°	55°			
I	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$	2.93 ± 0.03	8.08 ± 0.05	20.0 ± 0.2	12.5 ± 0.1	40.1 ± 0.3	4.64 ± 0.07
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	3.33 ± 0.00	9.19 ± 0.13	21.1 ± 0.3	12.5 ± 0.5	40.7 ± 1.5	4.50 ± 0.32
3	4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O}$	3.60 ± 0.00	9.94 ± 0.09	26.9 ± 0.1	13.1 ± 0.3	37.8 ± 0.9	5.14 ± 0.20
4	3- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O}$	4.28 ± 0.07	11.8 ± 0.2	27.9 ± 0.0	12.2 ± 0.3	40.4 ± 0.8	4.57 ± 0.17
5	CH_3O	1.51 ± 0.01	4.30 ± 0.06	10.9 ± 0.1	13.0 ± 0.2	39.7 ± 0.7	4.71 ± 0.16
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1.53 ± 0.01	4.29 ± 0.01	11.1 ± 0.1	13.1 ± 0.3	39.4 ± 0.9	4.78 ± 0.20
7	n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	1.32 ± 0.01	3.54 ± 0.04	8.89 ± 0.04	12.6 ± 0.3	41.4 ± 0.9	4.35 ± 0.20
8	изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	0.294 ± 0.005	0.704 ± 0.010	1.98 ± 0.11	12.6 ± 1.0	44.3 ± 3.2	3.71 ± 0.70
9	трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	0.142 ± 0.010	-	-	-	-	-
10	C_6H_5 /I/	6.97 ± 0.10	18.8 ± 0.1	47.8 ± 0.3	12.5 ± 0.3	38.4 ± 0.8	5.00 ± 0.18
11	CH_3 /I/	4.90 ± 0.04	15.2 ± 0.2	35.1 ± 1.2	12.8 ± 0.7	38.1 ± 2.3	5.07 ± 0.51

жения. С одной стороны, введение двух орто-заместителей в бензольное ядро фенацилбромидом, из-за пространственного экранирования реакционного центра, вызывает резкое замедление скорости реакции (почти в 1000 раз /1/). В то же время замена фенильного радикала на метильный (переход от фенацилбромидом к бромацетону) сопровождается замедлением скорости реакции всего в 1.4 раза (см. табл. I и 2), что можно полностью отнести за счет разницы в индукционных эффектах этих радикалов /5/. Поскольку различия в стерических эффектах между феноксильной и фенильной группами вряд ли существенно превосходят аналогичные различия между фенильной и метильной группами, то наблюдаемое нами уменьшение скорости реакции при переходе от фенацилбромидом к фенилбромацетату, по видимому, нельзя связывать с изменением пространственного экранирования реакционного центра.

Итак, ни индукционными, ни стерическими эффектами нельзя объяснить падение реакционной способности при переходе от α -галогенкетона к аналогичному α -галогенэфиру. Основной причиной указанного явления, вероятнее всего, является существование $+C$ -сопряжения эфирного атома кислорода с карбонильной группой, что вызывает уменьшение электронного дефицита на атоме углерода последней и тем самым в определенной мере препятствует нуклеофильной атаке со стороны амина на этот атом. Кстати, интересно отметить, что реакции α -галогенкарбонильных соединений значительно менее чувствительны к данному сопряжению, чем реакции с участием галогенангидридов карбоновых кислот, где, например, переход от ацетилхлорида (CH_3COCl) к этиловому эфиру хлоругольной кислоты (C_2H_5OCOCl) сопровождается уменьшением скорости почти в 1000 раз /6/.

Влияние электронного эффекта заместителя R в соединениях $ROCOCH_2Br$ легко проследить на примере арилбромацетатов (табл. I и 2, №№ I-4), где пространственное воздействие на реакционный центр со стороны заместителей при карбонильной группе остается практически неизменным. Количественно электронное влияние заместителя R здесь может быть оценено при помощи уравнения Гаммета-Тафта. При этом, как видно из рис. I

где в качестве примера представлена зависимость значений $\lg k_{25^\circ}$ от σ° (сплошные линии), все точки для арилбромацетатов удовлетворительно ложатся на одну прямую. Параметры таких зависимостей для реакций при различных температурах представлены в табл.3.

Таблица 3.

Корреляционные параметры для реакций с участием ариловых эфиров бромуксусной кислоты по уравнению Гаммета-Тафта

Амин	$t^\circ\text{C}$	ρ°	$-\lg k_0$	r	s
Пиридин	25	0.173 ± 0.038	3.24 ± 0.01	0.956	0.015
	40	0.151 ± 0.037	2.81 ± 0.01	0.948	0.015
	55	0.185 ± 0.029	2.42 ± 0.01	0.976	0.011
Анилин	25	0.273 ± 0.062	4.49 ± 0.01	0.952	0.026
	40	0.273 ± 0.061	4.05 ± 0.01	0.952	0.025
	55	0.302 ± 0.033	3.66 ± 0.01	0.985	0.014

Сопоставление полученных реакционных констант с аналогичными значениями для реакций замещенных в ядре фенацилбромидов ^{*/} (при 25° в случае взаимодействия с пиридином и анилином ρ соответственно равны 0.38 и 0.58 /I/) показывает, что введение мостикового атома кислорода между арилом и карбонильной группой сопровождается уменьшением чувствительности реакции примерно в два раза. Средний коэффициент электронной проводимости атома кислорода, рассчитанный по данным для обеих реакций при всех температурах, имеет значение 0.46 ± 0.02 . Эта величина не намного отличается от аналогичных

^{*/} В этой реакционной серии корреляционная обработка производилась при помощи уравнения Гаммета с использованием величин σ° . Сопоставление величин ρ° и ρ оказалось возможным, т.к. эти величины как в случае реакций фенацилбромидов, так и α -бромэфиров практически совпадают (различия не превышают 2%).

значений, рассчитанных для проводимости только индукционного эффекта через атом кислорода (0.393) и через метиленовое звено (0.388) /7/.

В то же время введение мостикового атома кислорода между двумя бензольными ядрами в аминобифениле (переход от соединений типа $4-R-C_6H_4-C_6H_4-NH_2-4$ к соединениям $4-R-C_6H_4-O-C_6H_4-NH_2-4$) не только не уменьшает электронное влияние заместителя R на реакционную способность аминогруппы, но даже несколько его увеличивает /8/. Аналогичное, но более резко выраженное явление наблюдалось и при введении других гетероатомов (NH, S) в указанную систему /8/. Увеличение электронной проводимости молекулярной системы при введении в неё мостикового гетероатома с неподеленными p -электронами получило название положительного мостикового эффекта (ПМЭ) /9/.

Значительное отличие коэффициентов проводимости для атома кислорода, полученного в настоящей работе (0.46) и по данным ацилирования аминопроизводных дифенилоксида (1.05/8/) объясняется, по-видимому, следующим образом. В случае мостиковых аминосоединений наблюдаемая величина ρ состоит из двух слагаемых, одно из которых обусловлено индукционным механизмом передачи электронных влияний через молекулярную систему, а другое - изменением сопряжения мостикового гетероатома с бензольными ядрами под индукционным действием замещенного фенила /10/. При этом естественно, что второе слагаемое будет определяться не только способностью мостикового гетероатома вступать в электронодонорное сопряжение (смещение неподеленной пары p -электронов с мостика на близлежащие ядра /10/), но и чувствительностью исследуемой реакционной серии к влиянию этого эффекта. Рассмотренные нами реакции α -галогенкарбонильных соединений мало чувствительны по отношению к эффекту сопряжения. Это следует как из уже упоминавшегося выше близкого значения констант скорости для реакций с участием фенацилбромида и бромацетона, так и из того факта, что реакционная способность замещенных в ядре фенацилбромидов зависит только от индукционного эффекта заместителя /1/. Кроме того, следует иметь в виду, что мостиковый атом кислорода в арилбромацетатах должен вступать в

электронодонорное сопряжение преимущественно с карбонильной группой, поскольку именно она обладает способностью к электроноакцепторному сопряжению, тогда как фенильная группа имеет большую склонность к электронодонорному сопряжению. Так, величина σ_R^+ , количественно характеризующая указанную способность карбонильной группы, равна $+0.414$, а соответствующее значение для электронодонорного сопряжения фенила (σ_R) составляет величину -0.194 /5/. Такой односторонний характер сопряжения мостикового атома кислорода в ряду производных фенилбромацетата, естественно, не способствует проявлению ПМЭ /10/. В то же время небольшое отличие полученного коэффициента проводимости атома кислорода в случае арилбромацетатов (0.46) от проводимости метиленового звена (0.388) может быть связано с некоторой долей участия ПМЭ в рассматриваемой реакционной серии, возможно, за счет частичного сопряжения мостикового атома кислорода с арилом.

О том, что эфирный атом кислорода в ароматических эфирах частично вступает в сопряжение с бензольным ядром, свидетельствует тот факт, что реакционная способность алкиловых эфиров бромуксусной кислоты заметно ниже, чем ариловых. Для того, чтобы оценить влияние увеличения сопряжения кислородного атома с карбонильной группой при переходе от ариловых эфиров к алкиловым ($\Delta\psi$), необходимо вычесть изменение индукционного эффекта при данном переходе. Последнее можно сделать, отложив на корреляционном графике точки для всех исследованных эфиров, используя следующую взаимосвязь:

$$\sigma^* = \sigma^0 + 0.600.$$

Однако из рис. I следует, что отклонения точек для алкиловых эфиров обусловлены не только изменением сопряжения, но и пространственным* строением реагирующих соединений. Заметное влияние пространственной структуры алкильных ради-

/Предположение, что в случае алкиловых эфиров оказывает влияние только индукционный эффект углеводородных радикалов (пунктирная линия) с величиной ρ^ , отличной от ρ^0 для арилбромацетатов и равной $+3.3$, отпадает из-за неправдоподобно большого ее значения.

калов в алкилбромацетатах на их реакционную способность (см. также /I/), служит серьезным подтверждением сделанного ранее предположения /I,II/, что карбонильная группа принимает определенное участие в ходе реакции α -галогенкарбонильных соединений с нуклеофилами, поскольку при таком механизме имеют место β -разветвления, наиболее стерически эффективные /I2f. Если бы реакционным центром выступал только α -углеродный атом /I3/, то соответствующие изменения в структуре происходили бы в γ -положении по отношению к реакционному центру, что уже не должно сказываться на скорости процесса по механизму пространственных влияний /I2/.

Для количественной характеристики стерического влияния алкоксильных радикалов (величины E_0) можно воспользоваться принципом изостерности /I4/, согласно которому в рассматриваемом случае пространственный эффект заместителя RO приравнивается аналогичному воздействию радикала RCH₂, характеризующегося постоянной E_S .

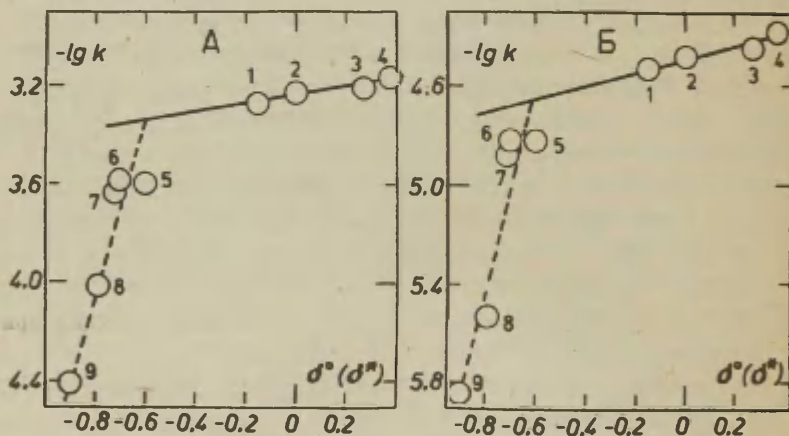


Рис. I. Корреляция между $\lg k$ и σ^o (σ^*) для реакций эфиров бромуксусной кислоты с пиридином (А) и анилином (Б) при 25°. Нумерация точек соответствует данным табл. I и 2.

Изменение реакционной способности исследуемых соединений под влиянием стерического эффекта и эффекта сопряжения ($\Delta \lg k$ в табл.4) оценивается как разность $\lg k_{\text{расч.}} - \lg k$. Здесь $\lg k_{\text{расч.}} = \lg k_0 + \rho^* \sigma^*$, где $\lg k_0$ и ρ^* для каждой реакции взяты из табл.3, а σ^* - индукционная постоянная радикала.

Таблица 4

Значения $\Delta \lg k$ для реакций алкиловых эфиров α -бромуксусной кислоты с пиридином и анилином

№ п/п	R в ROCOCH ₂ Br	E ₀	$\Delta \lg k$					
			пиридин			анилин		
			25°	40°	55°	25°	40°	55°
1	CH ₃	-0.07	-0.26	-0.24	-0.24	-0.17	-0.16	-0.12
2	C ₂ H ₅	-0.36	-0.23	-0.24	-0.18	-0.14	-0.19	-0.08
3	n-C ₃ H ₇	-0.39	-0.28	-0.28	-0.25	-0.20	-0.21	-0.17
4	изо-C ₃ H ₇	-0.93	-0.68	-0.71	-0.76	-0.82	-0.88	-0.80
5	трет.-C ₄ H ₉	-1.74	-1.01	-	-	-1.11	-	-

Примеры зависимости величин $\Delta \lg k$ от E₀ приведены на рис.2, из которого следует, что с учетом приближенности структур радикалов RO и RCH₂ полученные данные достаточно удовлетворительно описываются уравнением

$$\Delta \lg k = \Delta \lg k_0 + \delta E_0 \quad (4)$$

Параметры этой зависимости для всех изученных реакций приведены в табл.5 */.

С учетом величины E₀ для феноксильного радикала (-0.38) получается, что величина $\Delta \psi$, примерно равная отклонению

*/ Для реакций обоих аминов с α -бромаэфирами при 40° и 55°, когда расчёт производится только по 4 точкам (без трет.-бутилбромацетата) имеет место менее удовлетворительная корреляция (см. величины Γ в табл.5).

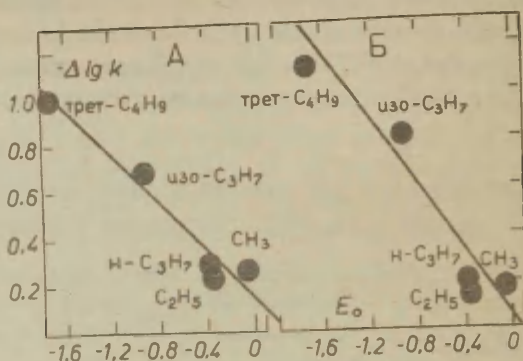


Рис.2. Зависимость $\Delta \lg k$ от E_0 для реакций алкил-бромацетатов ($AlkOCSOCH_2Br$) с пиридином (А) и анилином (Б) при 25° .

точек для этилового и н-пропилового эфиров от сплошной прямой на рис.1 (из-за равенства величин E_0 для фенокисильного радикала и алкокси-радикалов в указанных эфирах) в среднем составляют около 0.2 логарифмических единицы для реакции

Таблица 5

Значения стерических параметров для реакции эфиров бромуксусной кислоты с пиридином и анилином

Амин	t °C	δ	$-\Delta \lg k_0$	r	s
Пиридин	25	0.506 ± 0.068	0.133 ± 0.062	0.974	0.089
	40	0.596 ± 0.171	0.104 ± 0.092	0.927	0.063
	55	0.462 ± 0.112	0.139 ± 0.102	0.922	0.148
Анилин	25	0.649 ± 0.114	0.035 ± 0.104	0.956	0.151
	40	0.907 ± 0.204	0.037 ± 0.129	0.936	0.149
	55	0.870 ± 0.268	0.088 ± 0.144	0.917	0.167

эфиров с пиридином и примерно 0.15 для реакции с анилином. Отсюда следует, что различие в энергии сопряжения, оцениваемое как $\Delta E_{\gamma} = 2.303RT\Delta \lg k$, здесь составляет примерно 0.3 и 0.2 ккал/моль соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитробензол, пиридин и анилин очищены по ранее описанным методикам /1/.

Метилловый и этиловый эфиры бромуксусной кислоты марки "ч" осушивали сульфатом натрия, а затем перегоняли сначала при нормальном давлении, потом при небольшом вакууме.

n.-Пропил-, изопропил- и трет.-бутилбромацетаты получали взаимодействием бромацетилхлорида с эквивалентными количествами соответствующего спирта и пиридина в эфире при внешнем ледяном охлаждении. Продукты реакции несколько раз фракционировали в вакууме. Физические и химические константы для всех алкилбромацетатов соответствовали литературным данным /15/.

Синтез ариловых эфиров бромуксусной кислоты осуществлялся путем взаимодействия соответствующих фенолятов калия с бромацетилхлоридом в бензоле при комнатной температуре с последующим фракционированием реакционной смеси в вакууме. Фенилбромацетат - т.кип. 105°/3 мм, т.пл. 30.5-31° /15/. 4-Толлилбромацетат - т.кип. 137-8°/9 мм, т.пл. 22-23° (ср. с ткип. 180-181°/60 мм /16/). 4-Хлорфенилбромацетат - т.кип. 138-140°/3 мм /17/. 3-Хлорфенилбромацетат - т.кип. 128°/2 мм, $n_D^{20} = 1.558$. $C_8H_6BrClO_2$. Найдено %: С 38.75; Н 2.62; О 14.17; Br 31.9. Вычислено %: С 38.51; Н 2.42; О 14.21; Br 32.04.

Измерение скорости реакции производили посредством потенциометрического титрования образующихся в ходе реакции бромид-ионов, как описано ранее /1/. В основном кинетические измерения производили в интервале 10-60% прохождения процесса. Контроль концентраций растворов ароматических аминов и α -бромэфиров осуществлялся по описанным методам /1/.

Расчёт средних значений констант скорости, энергетических параметров и коэффициентов линейных корреляций произво-

дили при помощи методов математической статистики, как указано ранее /I/.

Выделение продуктов взаимодействия эфиров бромуксусной кислоты с пиридином проводили либо из нитробензольных растворов, либо из бензольных, где четвертичная пиридиновая соль менее растворима, чем в нитробензоле. Выпавшие кристаллические продукты очищали пересаживанием их из спиртовых растворов диэтиловым эфиром. Продукты взаимодействия пиридина с изопропил- и трет.-бутилбромацетатом, когда реакция по указанному направлению не проходит до конца, выделить описанным методом не удалось. Все полученные пиридиновые соли представлены в табл.6.

Таблица 6

Продукты взаимодействия эфиров бромуксусной кислоты с пиридином

R в $\text{ROCOCH}_2\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}^-$	Т.пл. °C	Формула	% Br	
			найдено	вычисл.
4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	156 (разлаг.)	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2$	25.21	25.93
C_6H_5	178 (разлаг.)	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$	26.49	27.16
4- ClC_6H_4	134 - 135	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrClNO}_2$	24.16	24.32
3- ClC_6H_4	158 - 159	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrClNO}_2$	24.26	24.32
CH_3	164 - 165	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BrNO}_2$	34.24	34.43
C_2H_5	136 - 138	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$	32.18	32.48
n- C_3H_7	109.5-111	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2$	30.65	30.72

Попытка выделить α -анилиноэфиры при взаимодействии α -бромэфиров с анилином в спиртовом растворе, как это было описано ранее для реакций с участием фенацилбромидов /I/, не увенчалась успехом. Это объясняется чрезвычайной неустойчивостью описанных веществ и одновременно их очень хорошей растворимостью в спирте. Поэтому они успевали претерпевать изменения раньше, чем их удавалось выделить. По той же причине α -анилиноэфиры не удалось выделить из нитробензольного раствора по методу, описанному в /I9/.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л.М.Литвиненко, Л.А.Перельман, Реакц. способн. орг. соед., 8, №2 (28), 331 (1971).
2. Г.Беккер, "Введение в электронную теорию органических реакций", "Мир", М., 163 (1965).
3. D. Russell, *Biochem. J.*, 78, 696 (1961).
4. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.И.Токарев, Кинетика и катализ, 5, 510. (1965).
5. Справочник химика, "Химия", М.-Л., 3, 935 (1964)
6. E. Lucken, M. Whitehead, *J. Chem. Soc.*, 1961, 2459.
7. В.А.Пальм, "Основы количественной теории органических реакций", "Химия", Л., 223 (1967).
8. Л.М.Литвиненко, Изв. АН СССР ОХН, 1962, 1737.
9. Л.М.Литвиненко, Р.С.Чешко, ЖОХ, 30, 3682 (1960).
10. Л.М.Литвиненко, Р.С.Попова, А.Ф.Попов, ДАН, 193, 593 (1970).
11. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, ДАН, 184, 546 (1969).
12. Р.Тафт, в сб. "Пространственные эффекты в орг. химии", ИЛ, М., гл. XIII (1960).
13. D. Pado, K. Carves, M. Serve, *J. Org. Chem.*, 32, 774 (1967).
14. В.С.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, Реакц. способн. орг.соед., 6, №4 (22), 1011 (1969).
15. Словарь орг. соед., ИЛ, 1, 263 (1949).
16. G. Wittig, *Lieb. Ann.*, 446, 192 (1926).
17. K. Ascher, *Riv. parassitol.*, 18, 185 (1957).
18. F. Kröhnke, *Ber.*, 70B, 543 (1937).
19. Л.М.Литвиненко, Л.А.Перельман, ЖОрХ, 4, 2132 (1968).

Kinetic Study of the Interaction of Esters
of Bromo-acetic Acid with Aromatic Amines

L.A.Perelman, A.F.Popov, L.M.Litvinenko,
L.I.Voroshilova

Donetsk State University, Donetsk;
Donetsk Branch of Physico-Organic Chemistry,
L.V.Pissarzhevsky Institute of Physical Che-
mistry, A.S. of the Ukr. S.S.R., Donetsk

Received November 20, 1971

S u m m a r y

The kinetics of the interaction of pyridine (I) and of aniline (II) with esters of bromo-acetic acid of general formula ROCOCH_2Br , where R is an aryl or an alkyl radical, have been studied. For the reactions of arylbromo-acetates with I and II the ρ° values were found to be equal to 0.17 and 0.27, respectively. The quantities are about twice as low as those previously obtained for the analogous constants for the compounds ArCOCH_2Br (conductivity of the oxygen atom being equal to 0.46).

It is assumed that the structural effects of alkylbromo-acetates on their reactivity work through the electronic and steric mechanisms. Relying on the isosterical principle an attempt has been made to take quantitatively into account the steric effects of the alkyl radicals. Thus, the influence of the changes in the conjugation of the carbonyl group, when passing from aromatic esters to alkyl esters of bromo-acetic acid, has been estimated. For all the reactions studied the activation parameters have been calculated.

РЕАКЦИИ КАРБЕНОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДИ- И ПОЛИЕНОВЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ. У. ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ
ДИХЛОРКАРБЕНА С 2-АРИЛ-1,3-БУТАДИЕНАМИ .

Р.Р. Костиков, А.П. Молчанов, К.А. Оглоблин,

И.А. Дьяконов .

Ленинградский государственный университет им. А.А.
Иванова, кафедра органической химии, Ленинград .

Поступило 20 ноября 1971 г.

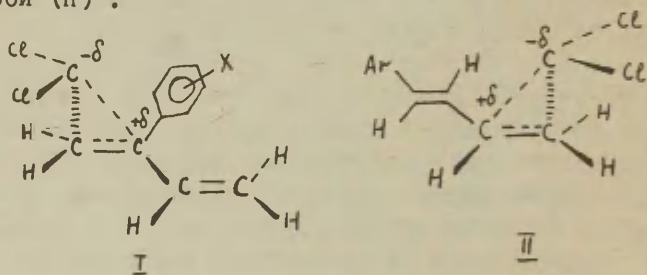
Методом конкурентных реакций определены относительные константы скорости присоединения дихлоркарбена к $C^1=C^2$ связи 2-арил-1,3-бутадиенов при различных температурах. Установлена корреляция кинетических данных с σ^+ -константами заместителей в ароматическом ядре и определены параметры активации реакции .

Известно, что дигалоккарбены имеют основное синглетное состояние и проявляют электрофильные свойства^{1,2}. В соответствии с этим относительные константы скорости присоединения дихлоркарбена к двойным связям транс-1-арил-1,3-бутадиенов³, арилэтиленов⁴ и 2-арилпропенов⁵ коррелируют с σ^+ -константами заместителей в ароматическом ядре, а константы ρ в уравнениях Гаммета имеют отрицательный знак .

В данной работе определены относительные константы скорости реакции дихлоркарбена с 2-арил-1,3-бутадиенами при $+90^\circ$, $+40^\circ$, 0° , -40° и -78° и рассчитаны параметры активации реакции. Химическими и спектральными методами показано, что во всех случаях реакция проходит региоселективно по $C^1=C^2$ связи диена с образованием 2,2-дихлор-1-винил-1-арилциклопропана, что сов-

падает с результатами исследования реакции дихлоркарбена с 2-фенил-1,3-бутадиеном⁶. Методом ГХХ установлено, что в изученных диенах $C^1=C^2$ связь в 13 раз активнее $C^3=C^4$ связи в реакции с карбеном.

Из табл.1 видно, что присоединение дихлоркарбена к 2-арил-1,3-бутадиенам имеет электрофильный характер. Корреляционная обработка полученных данных показала, что $k_{отн.}$ лучше всего коррелирует с σ^+ -константами или комбинацией σ^+ - и σ^0 -констант^{7,8} (табл.2). Этот результат указывает на частично ионную структуру переходного состояния реакции. Активированный комплекс реакции дихлоркарбена с $C^1=C^2$ связью 2-арил-1,3-бутадиена можно изобразить структурой (1), согласующейся с π -подходом карбена к кратной связи⁹ и с максимальными индексами реакционной способности C^1 -атома 2-фенил-1,3-бутадиена, рассчитанных методом МОХ¹⁰. Аналогично, активированный комплекс дихлоркарбена с $C^3=C^4$ связью 1-арил-1,3-бутадиенов представлен структурой (II)³.



Оба активированных комплекса содержат группировку замещенного в ядре циннамильного катиона. Поскольку константа ρ для серий, коррелирующих с σ^+ -константами, зависит от заряда на реакционном центре, то близость величин ρ для серий 1 и 3 (табл.2) указывает на одинаковую степень ионности переходного состояния (1) и (II). Этот результат подтверждается расчетом циннамильного катиона методом МОХ¹⁰, из которого следует, что C^1 и C^3 -атомы иона несут одинаковый положительный

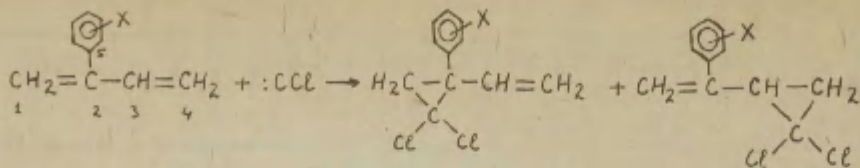

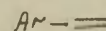
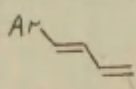



Таблица 1. Относительные константы скорости и параметры активации реакции дихлоркарбена с 2-арил-1,3-бутадиенами .

X	$k_{\text{отн.}}^{\text{O}}$	$\Delta \Delta G^\ddagger$ (0° , ккал)	$\Delta \Delta H^\ddagger$ (ккал)	$\Delta \Delta S^\ddagger$ (э.е.)	$T \Delta \Delta S^\ddagger$ (0° , ккал)	σ^\ddagger	$\Delta \Delta \omega_{\text{FCB}}$
п- CH_3O	1.83 ± 0.05	-0.33 ± 0.01	-0.20 ± 0.03	0.42 ± 0.10	0.12 ± 0.03	-0.778	1.44
п- CH_3	1.34 ± 0.03	-0.16 ± 0.005	-0.04 ± 0.02	0.37 ± 0.09	0.11 ± 0.02	-0.311	0.48
H	1.0	0	0	0	0	0	0
м- CH_3O	0.97 ± 0.02	0.016 ± 0.001	0.05 ± 0.01	0.13 ± 0.05	0.04 ± 0.01	0.047	-0.38
п-Cl	0.84 ± 0.03	0.093 ± 0.004	0.03 ± 0.02	-0.22 ± 0.06	-0.06 ± 0.02	0.114	-0.44
п-Br	0.80 ± 0.03	0.120 ± 0.005	0.08 ± 0.02	-0.16 ± 0.04	-0.04 ± 0.01	0.150	-

Таблица 2. Параметры корреляционных уравнений реакции дихлоркарбена с непредельными соединениями.

№	серия	тип σ - констант	R	ρ	r	$\lg K_0$	S	n
I		σ^0	0.891	-0.649	-	0.084	0.069	6
		σ^+	0.987	-0.376	-	-0.015	0.024	
		$\sigma^0 + r \Delta \bar{\sigma}_R^+$	0.999	-0.481	0.635	0.084	0.069	
2		σ^0	0.913	-0.793	-	0.074	0.089	5
		σ^+	0.992	-0.617	-	0.020	0.029	
		$\sigma^0 + r \Delta \bar{\sigma}_R^+$	0.991	-0.734	0.790	-0.008	0.036	
3		σ^0	0.919	-0.756	-	0.151	0.128	9
		σ^+	0.998	-0.418	-	-0.010	0.022	
		$\sigma^0 + r \Delta \bar{\sigma}_R^+$	0.996	-0.413	0.947	-0.004	0.030	
4		σ^0	0.895	-0.613	-	0.061	0.101	14
		σ^+	0.987	-0.375	-	-0.038	0.036	
		$\sigma^0 + r \Delta \bar{\sigma}_R^+$	0.992	-0.419	0.745	-0.002	0.030	

Серии 1, 3, 4 исследованы при 0^0 , а серия 2 при $+80^0$. Уравнения серий 2, 3, 4 вычислены из данных, приведенных в работах ^{4, 3, 5} соответственно.

заряд.

Тот факт, что наилучшие корреляции в сериях I и 4 наблюдаются для уравнения Юкава-Цуно, а в сериях 2 и 3 с σ^+ -константами, видимо, связан с тем, что в 2-арил-1,3-бутадиенах и α -метилстиролах ароматическое ядро некопланарно плоскости двойных связей. Сравнение r -констант в уравнениях Юкава-Цуно для серий I и 3 /табл.2/ показывает, что в 2-арил-1,3-бутадиенах полярное сопряжение заместителя с реакционным центром в 1.5 раза меньше, чем в серии 3. Если принять, что наблюдаемое изменение полярного сопряжения вызвано уменьшением перекрывания атомных орбиталей C^2 и C^5 атомов диенов, то в указанных диенах поворот ароматического ядра равен 35° . Анализ моделей Стюарта-Бриглеба подтверждает вывод о некопланарности ароматического ядра и двойных связей в 2-арил-1,3-бутадиенах.

Параметры активации реакции дихлоркарбена с 2-арил-1,3-бутадиенами, представленные в табл. I, показывают, что при переходе от малоактивных диенов к более активным происходит снижение энтальпии активации и увеличение энтропии активации. Это значит, что активированный комплекс реакции становится более рыхлым и барьер активации реакции достигается раньше II.

С целью нахождения связи реакционной способности 2-арил-1,3-бутадиенов в реакции с дихлоркарбеном и физическими свойствами диенов в работе исследованы рефракционные свойства диенов. При этом установлено существование корреляции величин $\Delta\Delta G^\ddagger$ реакции и приращениями относительных дисперсий, рассчитанными по формуле:

$$\Delta\Delta \omega_{FCD} = \left(\omega_{FCD}^{Ar-III} - \omega_{FCD}^{Ar-H} \right) - \left(\omega_{FCD}^{Ph-III} - \omega_{FCD}^{C_6H_6} \right),$$

$$\Delta\Delta G^\ddagger = -/ 0.22 \mp 0.02 / \Delta\Delta \omega_{FCD} -/ 0.03 \mp 0.02 /,$$

$$R = 0.983, \Pi = 5$$

Экспериментальная часть.

Методика проведения конкурентных реакций приведена в ¹². Дихлоркарбен получали путем реакции трет.-бутилата калия с хлороформом. Относительные константы скорости находили по формуле ¹³:

$$K_{\text{отн.}}^{\text{A/B}} = \frac{\lg(A_0/A_1)}{\lg(B_0/B_1)}$$

где A_0 и B_0 — начальные концентрации диенов, A_1 и B_1 их конечные концентрации.

Концентрации диенов в реакционной смеси определяли методом ГЖХ с применением *n*-алканов в качестве внутреннего эталона. Полученные данные обрабатывали согласно ¹⁴. Расчет параметров активации и корреляционных уравнений проводили на ВЦ ЛГУ на ЭВМ ОРГА-1204.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Кирмсе, Химия карбенов, Мир, М., 1966, 191.
2. R. A. Moss, Chem. Ing. News, 47, (25) 60 (1969); 47, (27) 50 (1969).
3. И. А. Дьяконов, Р. Р. Костиков, В. С. Аксенов, Реакц. способность орг. соед., 7, 557, / 1970/.
4. D. Seyferth, Y.-P. Mui, R. Damrauer, J. Am. Chem. Soc., 90, 6182 (1968).
5. I. H. Sadler, J. Chem. Soc., (B), 1969, 1024.
6. Р. Р. Костиков, А. Я. Веспалов, Ж Ор Х, 6, 630, / 1970/.
7. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростовский ГУ, 1966.
8. Y. Yukawa, Y. Tsuno, M. Sawada, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2274 (1966).
9. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 90, 1475 (1968).
10. C. A. Coulson, A. Streitwieser, Dictionary of electron calculations, Pergamon press, Oxfords (1965).
11. P. S. Skell, M. S. Cholod, J. Am. Chem. Soc., 91, 7131 (1969).
12. Р. Р. Костиков, А. П. Молчанов, И. А. Дьяконов, Ж Ор Х, 7, 2297, / 1971/.

13. Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре, Курс химической кинетики,
Высшая школа, М., 1969, 200.
14. А.Н.Зайдель, Элементарные оценки ошибок измерений,
Наука, Л., 1968.

The Reaction of Carbene with Conjugated
Di- and Polyenic Compounds. V. The Re -
lative Rates of Dichlorocarbene Addition
to 2-Aryl-1,3-butadiene

R.R.Kostikov, A.P.Molchanov, K.A.Ogloblin,

I.A.Dyakonov

Chemistry Department, Leningrad State
University, Leningrad

Received November 20, 1971

S u m m a r y

The relative reactivities at -78° to $+90^{\circ}$ of a series of 2-aryl-1,3-butadiene towards dichlorocarbene generated by the reaction of sodium methoxide with ethyltrichloroacetate (see Table 1 in the Russian text) have been determined. A competitive method was made use of. The data obtained are correlated well ($R=0.999$) by the Yukawa-Tsuno equation and give $\rho = -0.481$ and $r = 0.635$ when using the ($\sigma^{\circ} + r\Delta\bar{\sigma}_R^{+}$) constants for the substituents in the benzene ring.

Table 2 shows the dependence of the ρ constants on the reaction series. The results are in accordance with the proposed hypothesis of unsymmetrical and slightly polar transition state of the carbene addition to carbon-carbon double bond.

О ПЕРЕДАЧЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЛИЯНИЙ ЧЕРЕЗ ТРЕХЧЛЕННЫЙ
ЦИКЛ. П. КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ 2,2-ДИАРИЛЦИКЛОПРОПАН-
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙ-
СТВИЯ ИХ С ДИФЕНИЛДИАЗОМЕТАНОМ

Р. Р. Костиков, Н. П. Бобко, И. А. Дьяконов, И. А. Фаворская

Ленинградский государственный университет
кафедра органической химии, Ленинград, В-4,
Средний пр. 41/43

Поступило 23 ноября 1971 г.

Измерены константы ионизации 2,2-диарилциклопропанкарбоновых кислот при 25° в этаноле и константы скорости реакции тех же кислот с дифенилдиазометаном в толуоле при 20°-55°. Рассчитаны параметры активации реакции и установлена корреляция кинетических данных с F° - и M° -константами заместителей по уравнению Дьюара-Грисдейла.

Ранее^I показано, что влияние заместителей в ароматическом ядре на карбоксильную группу через трехуглеродный цикл в ряду транс-2-арилциклопропанкарбоновых кислот передается в основном по индукционному механизму. В настоящей работе измерены константы ионизации 2,2-диарилциклопропанкарбоновых кислот и константы скорости реакции их с дифенилдиазометаном (табл. I)

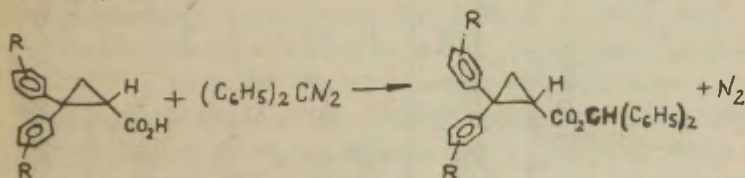


Таблица I

Константы скорости и параметры активации реакции и константы ионизации кислот

№	R	$K_2 \pm 0.5\%$		K_2 (л. моль ⁻¹ мин ⁻¹)						$-\Delta H^*$ ±0,5 ккал	ΔS^* ±1 э.е.	рК ±0.05 ед.рН
		20°	25°	30°	35.1°	40.2°	45.1°	50.2°	55.4°			
1	п-CH ₃ O	—	—	—	—	1.08	1.55	2.04	2.98	12.9	-25	6.32
2	п-CH ₃	—	—	—	0.609	0.889	1.24	1.68	—	12.7	-27	6.38
3	H	—	—	—	0.849	1.22	1.63	—	2.77 ^{x/}	11.8	-29	6.24
4	м-CH ₃ O	3.68	5.57	6.66	10.38	—	—	—	—	11.5	-25	5.91
5	п-Cl	2.23	3.14	4.57	6.09	—	—	—	—	11.6	-26	5.92
6	п Br	—	3.64	4.99	6.71	—	—	—	—	11.2	-27	5.98

x/ Температура опыта равна 53.8°

Сравнение констант скорости реакции с константами ионизации кислот показало, что соблюдается следующее равенство: $\lg k_2^{25} = -2.584 \text{ р}K_a + 15.879; \rho = 0.988; \rho^2 = 0.037$

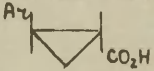
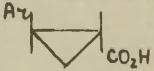
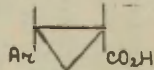
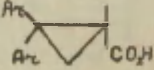
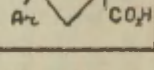
Этот результат согласуется с механизмом реакции, по которому скорость определяющей стадией реакции является перенос протона от кислоты к дифенилдиазометану².

Математическая обработка полученных данных по уравнению Гаммета показала, что как для констант ионизации, так и для констант скорости реакции карбоновых кислот с дифенилдиазометаном зависимость от различных σ^- -констант осуществляется с коэффициентом корреляции $\rho < 0.9$. Далее полученные данные были обработаны по уравнению Дьюара-Грисдейла³:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \frac{F^{\circ}}{r_i} + \rho q_M^{\circ}$$

В таблице 2 представлены значения коэффициентов ρ и q , вычисленных по указанному уравнению для изученных нами реакционных серий и серий, приведенных в литературе. Как видно из таблицы величины ρ для реакции карбоновых кислот с дифенилдиазометаном (серия 1 и 4) в пределах стандартного отклонения совпадают. Аналогично, величины ρ для ионизации карбоновых кислот (серии 2, 3 и 5) также близки между собой. Этот результат говорит о том, что проводимость диклопропанового кольца во всех случаях одинакова и не зависит от пространственного расположения 2-ароматического кольца к карбоксильной группе. Величина q в уравнении Дьюара-Грисдейла измеряет заряд, возникающий в пара-положении ароматического ядра под влиянием реакционного центра. Из табл. 2 видно, что параметры q в корреляционных уравнениях всех серий практически одинаковы и малы по величине. Поскольку из геометрии молекулы ароматические ядра в транс-2-арилциклопропанкарбоновых кислотах и в 2,2-диарилциклопропанкарбоновых кислотах располагаются в конформациях, выгодной для сопряжения и невыгодной для сопряжения, соответственно, то постоянство величин ρ и q в уравнениях позволяет сделать вывод о том, что мезомерные взаимодействия реакционного центра и ароматического ядра мало.

Параметры уравнения $\lg K = \lg K_0 + \rho \frac{E_s^0}{z_i} + \rho \rho M^0$. Таблица 2

Серия	Кислота	$\lg K_0$	ρ	ρ	τ	Δ_0
1	 K_2	-0.27 ± 0.10	2.26 ± 0.57	0.050 ± 0.018	0.929	0.131
2	 $\lg K_a$	-5.80 ± 0.05	1.31 ± 0.25	0.052 ± 0.015	0.965	0.052
3	 $\lg K_a$	-6.36 ± 0.05	0.89 ± 0.20	0.070 ± 0.030	0.955	0.066
4	 K_2	-0.03 ± 0.07	2.95 ± 0.23	0.055 ± 0.007	0.992	0.094
5	 $\lg K_a$	-6.25 ± 0.01	1.16 ± 0.05	0.055 ± 0.004	0.998	0.019

Параметры ρ и ρ для серии 1,2 и 3 рассчитаны из экспериментальных данных, приведенных в работах ^{1,4}. Серия 1 и 4 – реакция карбоновых кислот с дифенилдиазометаном; серия 2,3, 5 – ионизация карбоновых кислот в 50%-ном (по объему) этиловом спирте .

Параметры активации реакции дифенилдиазометана с 2,2-диарилциклопропанкарбоновыми кислотами (табл. I) оказались близки с теми же параметрами для реакции с транс-2-арилциклопропанкарбоновыми кислотами^I, что указывает на идентичность переходного состояния реакции. Анализ изокINETИчности реакции согласно^{5,6} показал, что данная реакционная серия так же как и серия транс-2-арилциклопропанкарбоновых кислот является изэнтропийной. Из уравнения регрессии :

$$\lg k_2^{50} = 0,936 \lg k_2^{25} + 0,714$$

$$\gamma = 0,999, \quad \lambda_0 = 0,022, \quad \lambda_\alpha = -0,017, \quad \lambda_\beta = -0,009.$$

угол наклона изокINETИческого графика с достоверностью 95% находится в пределах $0,936 \pm 0,044$. В этот диапазон достоверности попадает величина $T_{25}/T_{50} = 0,922$. Угол наклона изокINETИческих графиков для других температур также с достоверностью 95% равен отношению T_1/T_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифенилдиазометан и диарилциклопропанкарбоновые кислоты получали по известным методикам^{7,8}. Дифенилциклопропанкарбоновые кислоты, содержащие две п- CH_3O , п- Vz и м- CH_3O группы получены впервые. Скорость реакции дифенилдиазометана с кислотами определяли спектрофотометрическим методом^I, а константы ионизации кислот измеряли методом потенциометрического титрования в 50% по объёму этиловом спирте с рН-метром ОР-205, калиброванным по стандартным буферным растворам при 25°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Р. Костиков, Н. П. Бобко, И. А. Дьяконов, Реакционная способность орг. соедин., 8, (I) 97 (1971)
2. J. D. Roberts, W. Watanabe, R. E. McMahon, J. Am. Chem. Soc., 73, 2521 (1951) .
3. Д. А. Еданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Ростов. ГУ, 212, 1966
4. R. Fuchs, S. A. Kaplan, J. J. Bloomfield, L. F. Hatch, J. Org. Chem., 27, 733 (1962) .
5. В. А. Пальм, Р. В. Визгерт, ДАН СССР, 142, 1091 (1962)

6. O.Exner, Nature, 201, 488 (1964) .
7. T.B.Miller, J.Org.Chem., 24, 560 (1959) .
8. V.Bivo, W.Voegtli, P.Lauger, Helv.Chim.Acta, 37, 2330 (1954) .

Transmission of Electronic Effects through Three -
Membered Ring. II. The Ionization Constants of
2,2-Diarylcyclopropanecarboxylic Acids and Rate
Constants of Their Reactions with Diphenyldiazo-
methane

R.R.Kostikov, N.P.Bobko, I.A.Dyakonov, I.A.Fa -
vorskaya

Department of Organic Chemistry, Leningrad State
University, Leningrad

Received November 23, 1971

S u m m a r y

The rate constants for the reactions of 2,2-di -
arylcyclopropanecarboxylic acids with diphenyldiazomethane
in toluene at various temperatures have been measured and
the activation parameters calculated (see Table 1 in the
Russian text). Also the ionization constants of carboxy -
lic acids have been determined. The data obtained corre -
lated well with the Dewar-Grisdale equation when the F°
and M° constants for the substituents in the benzene ring
were used (see Table 2). The ρ and ρ' values are dis -
cussed in terms of the transmission of electronic effects
through the three-membered ring. The results are in accord -
ance with the inductive influence of the aryl groups on
the carboxylic group.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МОЛЕКУЛАХ
ОРГАНИЛКРЕМНИЙГИДРИДОВ ПО ДАННЫМ ИКС

В.П.Милешкевич, Н.Ф.Новикова, А.В.Карлин

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука имени С.В.Лебедева,
ЛенинградПоступило: первоначальный вариант 5 августа 1971 г.
публикуемый вариант 14 декабря 1971 г.

Изучено влияние индуктивного эффекта и эффекта сверхсопряжения заместителей у атома кремния на положение $\nu_i(\text{SiH})$ в ИК-спектрах серии кремнийгидридов с заместителями, не способными к $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжению с атомом кремния. Лучшее совпадение вычисленных и экспериментальных значений $\nu_i(\text{SiH})$ наблюдается при использовании корреляционного уравнения, учитывающего эффект сверхсопряжения $\Delta-C-H$ и $\Delta-C-C$ -связей заместителей с атомом кремния.

Частоты валентных колебаний кремнийгидридной связи $\nu(\text{SiH})$ являются высоко характеристичными, что позволяет объяснять сдвиг частот в колебательных спектрах кремнийгидридов исключительно электронными эффектами заместителей¹⁻³. По последним данным⁴⁻⁷ значения σ^* -Тафта для соединений с заместителями, не способными к $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжению с атомом кремния (атом водорода, алкилы, замещенные алкилы), связаны с соответствующими значениями $\nu(\text{SiH})$ простой зависимостью

$$\nu_i = \nu_0 + \alpha \sum \sigma_i^* \quad (I)$$

Однако, существует несколько подходов к вычислению этой зависимости. Так, в^{4,5} зависимость (I) рассматривали как единую для соединений общей формулы $R_n\text{SiH}_{4-n}$ с $n=0-3$ (при этом на небольшой серии соединений найдено $\alpha=37$), а в^{6,7} параметры уравнения (I) рассчитывали отдельно для рядов с разными значениями ν_0 , получив зависимости с отличающимися величинами ν_0 .

и единым значением $\alpha = 23,1$. Наличие отдельных уравнений для рядов с разными n отнесено в ^{6,7} за счет проявления алкильными и замещенными алкильными заместителями эффекта сверхсопряжения с атомом кремния. Однако, способа корректного учета вклада эффекта, приписанного сверхсопряжению, авторами работ ^{6,7} не предложено, в связи с чем вопрос о природе этого эффекта остается спорным.

Необходимо отметить, что хотя возможность сверхсопряжения (в данном случае σ, d -взаимодействия) в молекулах алкильных производных элементов II периода теоретически допускается ^{8,9}, примеры его прямого учета в химии кремнийорганических соединений, насколько нам известно, в литературе отсутствуют. Конкретным доказательством наличия такого эффекта могла бы служить применимость соответствующих корреляционных уравнений при обсчете результатов спектроскопических и других исследований кремнийорганических соединений. При этом наиболее удобными для обработки являются данные ИКС по ν (SiH), где электронные эффекты заместителей не искажены стерическими и другими влияниями и где накоплен уникально обширный экспериментальный материал.

Для серии кремнийгидридов с заместителями, не способными к p, d -взаимодействию с атомом кремния, нами рассчитаны параметры корреляций, описываемых уравнениями (1, 2, 3) (табл. I)

$$\nu_i = \nu_0 + \alpha \sum \sigma_i^* + \beta \sum n_H \quad (2)$$

$$\nu_i = \nu_0 + \alpha \sum \sigma_i^* + \beta \sum (n_H + 0,4 n_C) \quad (3),$$

где n_H и n_C — соответственно число C-H- и C-C-связей, участвующих в сверхсопряжении.

Таблица I.
Параметры корреляций (1, 2, 3).

№	ν_0	α	β	R(r)	s
(1)	$2115 \pm 1,57$	$31,5 \pm 1,67$	-	0,342	8,7
(2)	$2136 \pm 2,10$	$26,5 \pm 1,02$	$-3,63 \pm 0,33$	0,984	4,4
(3)	$2141 \pm 2,00$	$24,4 \pm 0,93$	$-3,83 \pm 0,28$	0,989	3,7

Экспериментальные значения $\nu_i^{\text{ЭКСП}}$, значения $\nu_i^{\text{ВЫЧ}}$, вычисленные по уравнению (3) и отклонения $\Delta\nu_i = (\nu_i^{\text{ВЫЧ}} - \nu_i^{\text{ЭКСП}})$ приведены в таблице 2. Графически зависимости (1) и (3) приведены на рис. 1а и б соответственно.

Таблица 2.

Сравнение экспериментальных значений $\nu_i, \text{см}^{-1}$ с вычисленными по уравнению (3) для соединений R_3SiH .

№	R_3	$\Sigma \delta_i^*$	$\Sigma(n_H + 0,4n_C)$	$\nu_i^{\text{ЭКСП}}$	ссылка	$\nu_i^{\text{ВЫЧ}}$	$\Delta\nu_i$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Me_3^*	0,00	9,0	2114	II	2106	-8
2	$MeEt_2$	-0,20	7,8	2103	I, I3	2105	2
3	Et_3	-0,30	7,2	2097	I	2105	8
4	$n-Pr_3$	-0,34	7,2	2100	IO	2104	4
5	$n-Bu_3$	-0,39	7,2	2100	IO, I2	2103	3
6	изо- Bu_3	-0,37	7,2	2100	IO	2103	3
7	$(n-C_5H_{11})_3$	-0,48	7,2	2098	IO	2101	3
8	(изо- C_5H_{11}) $_3$	-0,48	7,2	2102	I2	2101	-1
9	$Et-n-Pr_2$	-0,33	7,2	2100	I3	2104	4
10	$Me-n-Bu_2$	-0,26	7,8	2104	I2	2104	0
11	$Me(n-C_5H_{11})_2$	-0,52	7,8	2104	I2	2102	-2
12	$Et(\text{изо-}C_5H_{11})_2$	-0,42	7,2	2102	I2	2102	0
13	$Me_2(CF_3CH_2CH_2)_2$	0,32	3,4	2123	I4	2116	-7
14	$Me(CF_3CH_2CH_2)_2$	0,64	7,8	2132	I4	2126	-6
15	$(CF_3CH_2CH_2)_3$	0,96	7,2	2140	I3, I4	2136	-4
16	$Et(CF_3CH_2CH_2)_2$	0,54	7,2	2125	I4	2126	1
17	$(PhCH_2)_3$	0,64	7,2	2127	IO, I5	2123	1
18	$Me_3(BrCH_2)$	1,00	3,0	2135	I6	2134	-1
19	$Me_2(I CH_2)$	0,85	3,0	2132	I6	2130	-2
20	$Me_2(ClCH_2)$	1,05	3,0	2138	I6	2135	-3
21	$Me(ClCH_2)_2$	2,10	7,0	2159	I6	2164	5
22	$Me_2(Cl_2CH)$	1,94	7,0	2156	I6	2161	5
23	Me_2I	0,40	6,0	2135	I	2129	-6
24	Et_2H	0,29	4,8	2130	I	2129	-1

1	2	3	4	5	6	7	8
25	n-Pr ₂ Si	0,26	4,8	2I27	I7	2I23	I
26	Me(CiCH ₂)H	1,54	5,0	2I56	1,13	2I59	3
27	n-Pr(CiCH ₂ CH ₂ CH ₂)H	0,53	4,3	2I32	7	2I35	3
28	Et(CiCH ₂ CH ₂ CH ₂)H	0,55	4,8	2I3I	7	2I35	4
29	Me(PhCH ₂)H	0,7I	5,4	2I39	7	2I37	-2
30	Pr(CiCH ₂)H	1,42	4,4	2I56	7	2I53	2
3I	MeH ₂	0,92	3,0	2I55	3,7	2I50	-2
32	(изо-C ₅ H ₁₁)H ₂	0,32	2,4	2I54	**	2I5I	-3
33	(изо-Bu)H ₂	0,77	2,4	2I57	**	2I50	-7
34	n-BuH ₂	0,85	2,4	2I55	**	2I52	-3
35	(n-C ₆ H ₁₃)H ₂	0,82	2,4	2I52	I7	2I5I	-I
36	(Si ₂ =SiCH ₂)H ₂	1,13	2,4	2I53	5	2I59	I
37	(CiCH ₂ CH ₂ CH ₂)H ₂	1,12	2,4	2I6I	7	2I59	-2
38	(NCCH ₂ CH ₂ CH ₂)H ₂	1,28	2,4	2I62	**	2I62	0
39	(NCCH ₂ CH ₂)H ₂	1,78	2,4	2I74	**	2I74	0
40	(PhCH ₂)H ₂	1,19	2,4	2I62	**	2I60	-2
4I	(PhCH ₂ CH ₂)H ₂	1,07	2,4	2I57	**	2I57	0
42	(CiCH ₂)H ₂	2,03	2,0	2I79	7	2I82	3
43	H ₃	1,47	0,0	2I76	I8, I9	2I76	I
44	изо-Pr ₃	-0,57	5,4	2088	10	2I06	I8
45	втор-Bu ₃	-0,63	5,4	2093	10	2I04	II

* - обозначения: Me - CH₃, Et - C₂H₅, Pr - C₃H₇, Bu - C₄H₉, Ph - C₆H₅.

** - данная работа.

В первом цикле вычислений было найдено, что отклонения для соединений 44 и 45 (табл.2) существенно превышают вероятные для корреляций (2,3), в связи с чем при дальнейшем вычислении параметров этих корреляций значения ψ эксп указанных соединений не использовались.

Оценка параметра β в корреляциях (2) и (3) по тесту Стьюдента показывает, что он отличается от нуля с вероятностью более 0,999. Поэтому влияние эффекта сверхсопряжения заместителей у атома кремния на положение ψ (SiH) является

вполне достоверным, причем из сравнения параметров корреляций вытекает, что более вероятно участие в сопряжении как α -С-Н-, так и α -С-С-связей. Влияние эффекта относительно велико и, например, для соединений с тремя линейными алкильными заместителями у атома кремния приводит к сдвигу $\nu(\text{SiH})$ на 28см^{-1} , а для триметилсилана даже на 35см^{-1} .

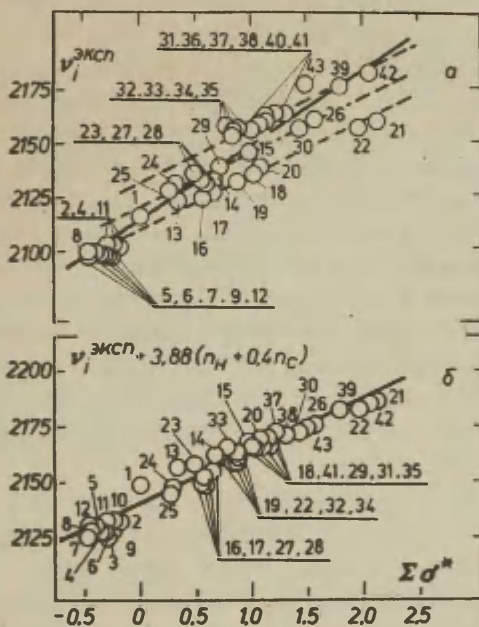


Рис. I Зависимость между величинами ν_i^* и $\nu_i^{\text{эксп}}$ (а) или $(\nu_i^{\text{эксп}} - 3,88(n_H + 0,4n_C))_i$ (б). Номера точек соответствуют номерам формул соединений из табл.2.

Из сравнения параметров корреляций (1) и (3) и рис. 1а и 1б видно, что поправка на эффект сверхсопряжения действительно существенно улучшает зависимость ν_i от b_i^* . При этом, в отличие от корреляций, найденных в 6,7 (пунктирные линии на рис. 1а), данные для соединений с $n=0-3$ удается связать единой тесной закономерностью (рис. 1б). Как и можно было ожидать, значение параметра a , приведенное в табл. I для уравнения (1), близко к его значению по данным 5, а приведенное для уравнения (3) — к его значению по данным 6,7.

Анализ индивидуальных отклонений $\Delta\nu_i$, которые приведены в табл. 2, по тесту Стьюдента с учетом $v=3,7$ при уровне значимости 0,001 показывает, что значения отклонений для соединений 1,3,13,33 (и 44,45) превышают вероятные. Значительные отклонения для соединений 44,45 с тремя вторичными радикалами у атома кремния могут быть признаком стерического влияния заместителей, искажающего геометрию молекул и, вследствие этого, приводящего к аномальным значениям ν (SiH) для этих соединений. В случае триметилсилана (Si) возможно проявления "эффекта насыщения" 9. Другими возможными причинами аномально больших отклонений являются ошибки при определении $\nu_i(\text{SiH})$ или нестандартность условий определения. Например, в 20 показано, что использование при определении разных растворителей может вызывать сдвиги значений $\nu(\text{SiH})$ до $6-8\text{см}^{-1}$.

Таким образом, предположение о возможности проявления эффекта сверхсопряжения в органических соединениях кремния находит достоверное подтверждение. По-видимому, именно за счет эффекта сверхсопряжения алкильных заместителей с атомом кремния, действующего в направлении, обратном действию индуктивного эффекта, следует отнести меньшую, чем можно было ожидать из разности электроотрицательностей атомов кремния и углерода, полярность связи $\text{Si}-\text{C}$ и ее малую реакционную способность 21.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моноорганилсиланы (№№ 32-34, 38-41, табл. 2) получены по литературным методикам, очищены с помощью ректификации

или препаративной ГЖЛ (прибор ПАХВ-04), имели чистоту по ГЖЛ-данным не менее 98% и константы, практически совпадающие с литературными. ИК-спектры сняты на приборе UR-10 в растворе CCl_4 при концентрации силана 0,1 моль/л. Расчеты по методу наименьших квадратов произведены на ЭВМ "ODRA"-I204.

Авторы благодарят проф. В. О. Рейхсфельда (ЛТИ им. Ленсовета) за интерес к данной работе, В. А. Пунину (ЛТИ им. Ленсовета) за выполнение расчетов на ЭВМ, Н. Б. Зайцева и Л. Г. Паршину (ВНИИСК) за снятие ИКС.

ЛИТЕРАТУРА

- I. Smith A.L., Angelotti N.S., *Spectrochim. Acta.*, 15, 412 (1959).
2. Ковалев И. Ф. Докл. АН СССР, 134, 559 (1960).
3. Егоров Ю. П., Морозов В. П., Коваленко И. Ф., *Укр. хим. ж.*, 21, 123 (1965).
4. Attridge G.J., *J. Organomet. Chem.*, 13, 259 (1968).
5. Закомолдина Т. А., Автореферат дисс., ЛТИ им. Ленсовета, 1970.
6. Разуваев Т. А., Егорочкин А. Н., Хоршев С. Л., Вязанкин Н. С., Миронов В. Ф., Докл. АН СССР, 135, 100 (1969).
7. Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Хоршев С. Л., Чернышева Т. И., Кузьмин О. В., *Изв. АН СССР, Сд.*, 1970, 1194.
8. Мاستржова Т. А., Кабачник М. И., *Усп. химии*, 38, 1751 (1969).
9. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Изд-во "химия", Л, 1957, глава 8.
10. Kessler G., Kriegsmann H., *Z. anorg. allg. Chem.*, 342, 53 (1966).
- II. Kriegsmann H., *Allgem. prakt. Chem.*, 19, 5 (1968).
12. Ковалев И. Ф., Арбузова В. А., Докл. АН СССР, 179, 126 (1968).
13. Лидекель М. Л., Егорочкин А. Н., Пономаренко В. А., Разуваев Г. А., Петров А. Д., *Изв. АН СССР, Сд.*, 1963, 1130.
14. Шевченко И. В., Ковалев И. Ф., Арбузова В. А., Воронков М. Г., Худобин Ю. П., Докл. АН СССР, 192, 842 (1970).

15. Webster D.E., J.Chem.Soc., 1960, 5132.
16. Kriegsmann H., Reich P., Schott G., Werner H., Z.anorg.allg.Chem., 343,101 (1966).
17. Батуев М.И., Пономаренко В.А., Матвеева А.Д., Петров А.Д., Докл.АН СССР, 95, 805 (1954).
18. Батуев М.И., Петров А.Д., Пономаренко В.А., Матвеева А.Д., Изв.АН СССР, ОХН, 1956, 1243.
19. Петров А.Д., Пономаренко В.А., Соколов Б.А., Егоров Ю.П., Изв.АН СССР, ОХН, 1957, 310.
20. Kriegsmann H., Pure Appl.Chem., 13, 203 (1966).
21. Ebsworth E.A.W. Volatile Silicon Compounds, Pergamon Press, 1963, Chapter 8.

IR-Spectra and Electronic Effects of Substituents
in Organylsiliconhydride Molecules

V.P.Mileshkevich, N.F.Novikova, A.V.Karlin

S.V.Lebedev All-Union Synthetic Rubber Research
Institute, Leningrad, USSR

Received: first version August 5, 1971

final version December 14, 1971

S u m m a r y

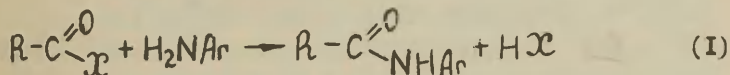
The influence of the inductive effect and the effect of the substituent hyperconjugation on the ν_{SiH} values have been studied in the vibrational spectra of silicon hydrides. Substituents such as hydrogen, alkyls, and substituted alkyls have been used (see Eqns. (1),(2),(3), Tables 1,2, and Fig.1). The best results have been obtained with Equation 3 in which the hyperconjugation effect of both $\alpha\text{-C-H}$ and $\alpha\text{-C-C}$ bonds of the substituents is taken into account.

КИНЕТИКА АЦИЛИРОВАНИЯ АРИЛАМИНОВ НЕКОТОРЫМИ ЭФИРАМИ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВЛ.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, А.С.Савченко,
Л.Я.ГалушкоДонецкий государственный университет
Донецкое отделение физико-органической химии ИФХ АН УССР

Поступило 21 сентября 1971г

Изучена кинетика реакции 2,4-динитрофенилацетата, 2,4-динитрофенил-*p*-нитробензоата и 2,4-динитрофенил-*p*-фенилбензоата с анилином в бензоле при 25° в присутствии пиридина, *p*-*N,N*-диметиламинопиридина и триэтиламина. Названные третичные амины являются катализаторами процесса ацилирования. Их каталитическая активность уменьшается в порядке: *p*-*N,N*-диметиламинопиридин > пиридин > триэтиламин. Оценены также константы скорости соответствующего некаталитического процесса. Высказано предположение относительно механизмов некаталитического и каталитического ацилирования.

Ацилирование ариламинов производными карбоновых кислот в инертном растворителе протекает по следующей схеме:



где X - галоид, OCOR или OR. Ранее [1,2] было показано, что третичные амины являются N-нуклеофильными катализаторами процесса (1), если ацилирующим агентом был хлор- или бромангидрид *p*-фенилбензойной кислоты, и оказывают замедляющее действие при участии в ацилировании соответствующего

фторангидрида. Действие третичных аминов при ацилировании ангидридами карбоновых кислот [3] может быть как ускоряющим, так и тормозящим в зависимости от структуры ангидрида и интенсивности нуклеофильных свойств органического катализатора. Поскольку природа качественных различий в действии третичного амина на такого рода реакции в настоящее время ещё полностью не выяснена, представляло интерес количественно изучить взаимодействие 2,4-динитрофенилацетата (ДНФА), 2,4-динитрофенил-*p*-нитробензоата (ДНФНБ) и 2,4-динитрофенил-*p*-фенилбензоата (ДНФФБ) с анилином в бензоле как в присутствии пиридина, *p*-*N,N*-диметиламинопиридина и триэтиламина, так и (в сравнительных целях) без добавок этих оснований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензол [1], пиридин [4], анилин [5], *p*-*N,N*-диметиламинопиридин [6], триэтиламин [7] очищали, как указано ранее.

ДНФА синтезировали по известному методу [8]. Продукт перекристаллизовывали из смеси (3:1) метилового и этилового спиртов до постоянной т.пл., равной 71,6⁰-72,2⁰ (лит. 71 - 71,5⁰ [9]). В реакции с анилином вещество количественно (ср. [10]) образует соответствующий аниlid с т.пл. 114⁰ (лит. 113-114⁰ [11]).

ДНФНБ получили из соответствующего фенола и хлорангидрида *p*-нитробензойной кислоты в присутствии пиридина по методике, аналогичной той, которая используется для синтеза ангидридов [12]. Продукт перекристаллизовали из смеси (1:3) бензола и этилового спирта. Т.пл. 138,8-139,6⁰ (лит. 139⁰ [13]). Т.пл. анилида 210-211⁰ (лит. 211⁰ [14]).

ДНФФБ получили из соответствующего фенола и хлорангидрида *p*-фенилбензойной кислоты по методике, аналогичной применяемой для синтеза ангидрида *p*-фенилбензойной кислоты [2]. Продукт высушили при 40⁰ и перекристаллизовали из ацетона до постоянной т.пл., равной 138,5-139,5⁰. Вещество в литературе не описано. Найдено%: С 63,86; Н 3,43; N 7,85. C₁₉H₁₂O₆N₂. Вычислено%: С 63,00; Н 3,33; N 7,71. Т.пл.

анилида 228° (лит.226-228° [15]), п-анизида - 252°.

Приготовление растворов реагентов и катализатора, а также определение скорости реакции производили, как и в предыдущих работах [1-3].

Было установлено, что некаталитический процесс и ацилирование в присутствии третичных аминов протекают количественно и не осложняются побочными реакциями (см. [7]).

Вычисление постоянных линейного уравнения по экспериментальным данным производили по методу наименьших квадратов [16]. Погрешности определяемых констант скорости найдены при надежности 0,90.

РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

А. Ацилирование в отсутствие третичных аминов

Взаимодействие сложных эфиров с первичными ариламинами описывается стехиометрическим уравнением (1). Обычно скорость такого рода процессов характеризуется константой скорости второго порядка, которая вычисляется по уравнениям:

$$k = \frac{x}{at(a-x)} \quad (\text{при } a = b) \quad (2)$$

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{при } a \neq b) \quad (3)$$

где a - начальная концентрация эфира, b - начальная концентрация ариламина, x - глубина превращения реагентов ко времени t . Однако, из табл. I видно, что наблюдаемая константа скорости k взаимодействия сложных эфиров (на примере ДНФА) с анилином постепенно растет по ходу реакции, что указывает на автокаталитический характер процесса. Для оценки влияния продуктов реакции на аминолиз сложных эфиров нами была изучена кинетика процесса в присутствии 2,4-динитрофенола и ацетанилида. Оказалось, что оба эти вещества способствуют возрастанию скорости реакции. Кроме того, было обнаружено, что скорость процесса увеличивается с ростом концентраций исходных реагентов: эфира и анилина. Следовательно, можно

предположить, что аминолиз сложных эфиров в бензоле протекает по нескольким параллельным потокам: некаталитическому (константа скорости k_0) и четырем каталитическим, протекающим под действием сложного эфира ($k_{эф}$), первичного амина ($k_{ан}$), амида ($k_{ам}$) и 2,4-динитрофенола ($k_{ф}$). Тогда выражение для скорости реакции будет иметь вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x)(b-x) + k_{эф}(a-x)^2(b-x) + k_{ан}(a-x)(b-x)^2 + k_{ф}(a-x)(b-x)x + k_{ам}(a-x)(b-x)x \quad (4)$$

Таблица I

Кинетика взаимодействия ДНФА с анилином
($a = b = 0,1$ моль/л)

Время (час)	Выход (%)	$k \cdot 10^5$ (л/моль.сек)
10	6,3	1,88
20,5	12,0	2,00
24,5	15,9	2,14
39,5	23,4	2,15
42,5	24,7	2,17
47	27,0	2,19
63	36,0	2,46
66	37,7	2,54
74	41,7	2,68
90	49,5	3,02
98	52,0	3,07
112	57,0	3,29

Разделив переменные в уравнении (4) и проинтегрировав его, получим следующее выражение для наблюдаемой константы скорости:

Таблица 2

Константы γ , (л/моль.сек) при взаимодействии ДНФА с анилином в зависимости от концентраций исходных реагентов

a (моль/л)	b (моль/л)	$\gamma \cdot 10^5$ (л/моль.сек)
0,01	0,01	0,71 \pm 0,15
0,1	0,1	1,91 \pm 0,12
0,4	0,1	2,75 \pm 0,12
0,4	0,2	3,71 \pm 0,22
0,4	0,4	5,77 \pm 0,17
0,1	0,4	4,88 \pm 0,14
0,8	0,4	6,38 \pm 0,20

$$k = k_0 + k_{\text{эф}} a + k_{\text{ан}} b + (k_{\text{ф}} + k_{\text{ам}} - k_{\text{эф}} - k_{\text{ан}}) \cdot \frac{1}{t} \int_0^t x dt \quad (5)$$

Если ввести обозначения

$$\gamma_1 = k_0 + k_{\text{эф}} a + k_{\text{ан}} b, \quad (6)$$

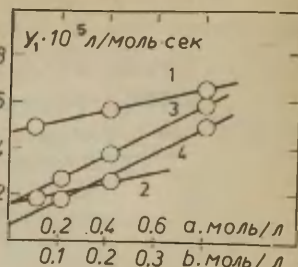
$$\gamma_2 = k_{\text{ф}} + k_{\text{ам}} - k_{\text{эф}} - k_{\text{ан}}, \quad (7)$$

то уравнение (5) может быть представлено в виде линейной зависимости k от $\frac{1}{t} \int_0^t x dt$:

$$k = \gamma_1 + \gamma_2 \cdot \frac{1}{t} \int_0^t x dt \quad (8)$$

Исходя из (8) интегральным методом [4] было рассчитано значение γ , (см. табл.2) для различных значений концентрации исходных реагентов. Между γ , и величинами a и b , как это и следует из уравнения (6), наблюдается (рис.1) линейные соотношения (при условии, что исходная концентрация одного реагента остается постоянной, а другого - изменяется). Варьируя поочередно a и b , мы по наклону прямых (см. [4]) определяли каталитические константы скорости $k_{\text{эф}}$ и $k_{\text{ан}}$, а

Рис. I. Зависимость Y_1 от концентрации исходных реагентов. Прямым 1 ($b = 0,4$ моль/л) и 2 ($b = 0,1$ моль/л) соответствует верхняя шкала оси абсцисс. Прямым 3 ($a = 0,4$ моль/л) и 4 ($a = 0,1$ моль/л) - нижняя.



затем по (6) рассчитали и значения некаталитической константы скорости k_0 (см. табл.3).

В присутствии добавок 2,4-динитрофенола ($m_{\text{ф}}$) и ацетанилида ($m_{\text{ан}}$) уравнение (4) будет иметь следующий вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x)(b-x) + k_{\text{фр}}(a-x)^2(b-x) + k_{\text{ан}}(a-x)(b-x)^2 + k_{\text{ф}}(a-x)(b-x)(m_{\text{ф}}+x) + k_{\text{ан}}(a-x)(b-x)(m_{\text{ан}}+x) \quad (9)$$

Зависимость (8) преобразуем для этого случая в выражение:

$$k = Y_3 + Y_2 \frac{1}{E} \int_0^t x dt, \quad (10)$$

где

$$Y_3 = Y_1 + k_{\text{ф}} m_{\text{ф}} + k_{\text{ан}} m_{\text{ан}} \quad (11)$$

Величины Y_3 были найдены по аналогии с расчетом Y_1 исходя из (10). На основании линейных соотношений между Y_3 и концентрацией добавки каждого из продуктов реакции (см. рис.2) были определены константы скорости $k_{\text{ф}}$ и $k_{\text{ан}}$. Значения этих констант также приведены в табл.3.

Сопоставление значений Y_1 с величиной некаталитической константы скорости k_0 (ср. данные табл.2 и 3) для реакции ДНФА с анилином показало, что с разбавлением разница между этими параметрами уменьшается. При концентрациях реагентов $a = b = 0,01$ моль/л Y_1 практически становится равным k_0 . Поэтому в дальнейшем определение констант скорости взаимодействия других эфиров с анилином производилось в разбавленных растворах и полученные значения Y_1 ориентировочно

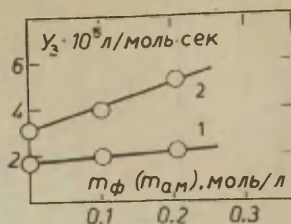
Таблица 3

Константы скорости некаталитического потока (k_0 , л/моль.сек), константы скорости каталитических потоков ($k_{кат}$, л²/моль².сек), отношения $k_{кат}/k_0$ при взаимодействии сложных эфиров с анилином

Сложные эфиры	Катализатор	ρk_a катализатора вода, 25° [17]	$k_0 \cdot 10^5$	$k_{кат} \cdot 10^5$	$\frac{k_{кат}}{k_0}$
ДНФА	Триэтиламин	10,74	0,715±0,265	14,9±6,3 (k_0)	21
ДНФА	п- <i>N,N</i> -Диметиламино- пиридин	9,58	"-	1910000±850000 (k_0)	270000
ДНФА	Пиридин	5,22	"-	579±99 (k_0)	810
ДНФА	Анилин	4,58	"-	10,1±2,0 ($k_{кат}$)	14
ДНФА	Ацетанилид	(-1)*	"-	93±20 ($k_{кат}$)	130
ДНФА	2,4- Динитрофенол		"-	2,08±0,17 (k_0)	2,9
ДНФА	ДНФА		"-	2,16±0,22 ($k_{эф}$)	3,0
ДНФНБ	Пиридин	5,22	2,10 ±0,23	94±55 (k_0)	45
ДНФФБ	Пиридин	5,22	0,0544±0,0048	6,4±3,8 (k_0)	117

*/ По данным [18].

Рис. 2. Влияние добавок нитрофенола (1, $a = b = 0,1$ моль/л, $m_{\text{ф}} = 0$) и ацетанилида (2, $a = b = 0,27$ моль/л, $m_{\text{ам}} = 0$) на величину Y_1 в реакции ДНФА с анилином.



принимались за некаталитические константы скорости. В дальнейшем значения k_0 здесь, как и в случае с ДНФА, будут оценены более точно. Сопоставление значений k_0 для разных эфиров показало, что наибольшую реакционную способность при ацилировании анилина проявляет ДНФНБ. Его аналог - ДНФА приблизительно в три раза менее активен, а соответствующий эфир *p*-фенилбензойной кислоты существенно уступает в этом отношении двум первым.

Б. Ацилирование в присутствии третичных аминов

Исследование кинетики взаимодействия сложных эфиров с анилином в присутствии третичных аминов показало, что последние оказывают существенное каталитическое влияние на реакцию (см. рис. 3, 4).

Предполагалось, что в присутствии третичных аминов в выражении для скорости аминолиза (4) добавится ещё одно слабое, характеризующее поток, обусловленный действием этого катализатора с константой скорости k_B (m_B - концентрация третичного амина):

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x)(b-x) + k_{\text{фп}}(a-x)^2(b-x) + k_{\text{ам}}(a-x)(b-x)^2 + k_{\text{ф}}(a-x)(b-x)x + k_{\text{ам}}(a-x)(b-x)x + k_B(a-x)(b-x)m_B \quad (12)$$

Однако, выяснилось, что зависимость для скорости ацилирования здесь ещё сложнее, так как по мере прохождения процесса происходило падение каталитической активности третичных аминов вследствие связывания их образующимся 2,4-динитрофенолом, в результате чего наблюдаемая константа скорости k , рассчитанная по уравнениям (2, 3), уменьшалась по ходу реак-

Рис.3. Влияние пиридина на реакцию ДНФФБ с анилином. m_0 (моль/л) соответственно равны: 0(1); 0,05(2); 0,1(3); 0,15(4); 0,2(5); $a = 0,02$; $b = 0,05$ моль/л.

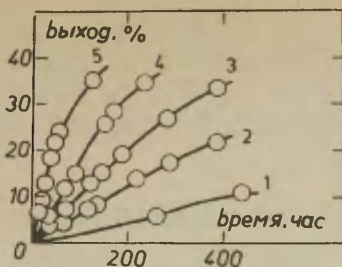
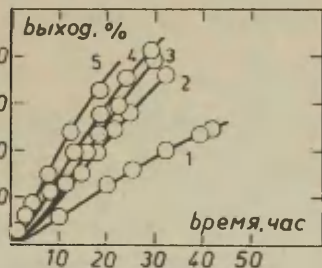


Рис.4. Влияние триэтиламина на реакцию ДНФА с анилином. m_0 соответственно равны: 0(1); 0,133(2); 0,166(3); 0,2(4); $a = b = 0,1$ моль/л.



ции. В этих условиях целесообразно было определять наблюдаемые константы по начальным скоростям реакции ($\frac{dx}{dt}$)₀. С целью повышения точности экстраполяционных расчетов измерения скорости производились приблизительно до 30% выхода реакции. Константа скорости k' , характеризующая ацилирование в присутствии третичных аминов, без осложняющего влияния продуктов реакции, равна:

$$k' = \frac{(dx/dt)_0}{a \cdot b} = k_0 + k_{xp}a + k_{ан}b + k_b m_0 \quad (13)$$

С учетом же зависимости (6):

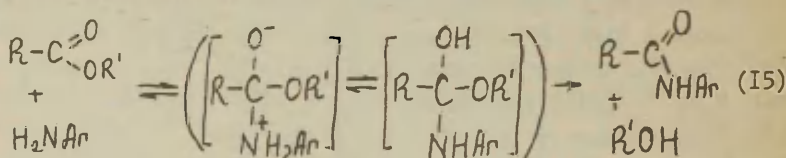
$$k' = \gamma_i + k_0 m_0 \quad (14)$$

Начальные скорости реакции ($\frac{dx}{dt}$)₀ определялись обычным способом [19], полученные по ним значения k' использовались в дальнейших расчетах. Выполнение линейных соотношений между константой скорости k' и концентрацией третичного амина

m_b (рис.5), в соответствии с (I4), дало возможность определить каталитическую константу k_b . Эти константы приведены в табл.3. Здесь же даны отношения k_b/k_0 , характеризующие интенсивность проявления каталитических свойств третичными аминами.

В. Механизм исследуемых реакций.

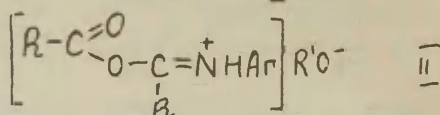
Считается, что аминолит сложных эфиров [20], как и другие реакции замещения у карбонильного атома углерода [2,21, 22] протекает по следующей схеме:



Изученный нами аминолит сложных эфиров в бензоле осуществляется более сложным путем по сравнению с рассмотренными выше реакциями, так как в нашем случае имеется ряд параллельных потоков, в том числе и автокаталитические.

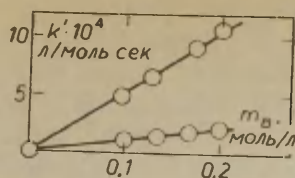
Наименьшее каталитическое воздействие на реакцию оказывают эфир и динитрофенол (см. табл.3). Их влияние можно объяснить (как и диоксана [23]) сольватацией, способствующей отрыву уходящих групп.

Намного активнее действует на реакцию амид. Катализ этим продуктом ацилирования может осуществляться посредством O-нуклеофильного механизма [24]. В этом случае из амида и сложного эфира следует ожидать образования высоко-реактивного промежуточного продукта $\bar{\text{II}}$.

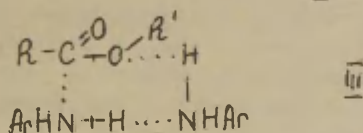


Участие первичных аминов в качестве нуклеофильных катализаторов маловероятно из структурных соображений. На это указывает и низкая каталитическая активность анилина (см. табл.3). Наиболее приемлемым объяснением влияния этого ариламина на процесс ацилирования является путь через

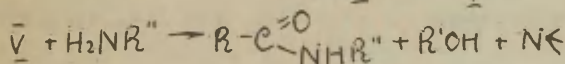
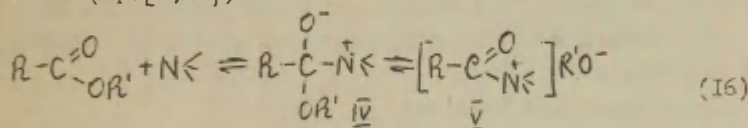
Рис.5. Зависимость констант скорости k' от концентрации пиридина m_B при взаимодействии анилина с ДНФА(1) и ДНФНБ(2).



циклическое переходное состояние \bar{III} (ср. 25).



При рассмотрении каталитического влияния третичных аминов (на примере взаимодействия ДНФА с анилином) обращает на себя внимание отсутствие пропорциональности между основностью катализаторов и их эффективностью (см. табл.3). Из третичных аминов самым сильным основанием является триэтиламин, но он обнаруживает самый слабый каталитический эффект. Отсутствие симбатности между основностью и каталитической активностью аминов исключает здесь общесной механизм катализа. Более согласуется с экспериментальными данными нуклеофильный механизм катализа, осуществляющийся по схеме (ср. [2,26]):



Этот вид катализа весьма чувствителен к стерическому экранированию нуклеофильного центра в катализаторе [7,26], что ярко проявилось в случае триэтиламина (см. табл.3). Соотношение же каталитической активности стерически затрудненных третичных аминов (пиридина и *p*-N,N-диметиламинопиридина) про-

порционально их основности.

Сопоставление каталитических свойств третичных аминов в реакциях ацилирования ариламинов сложными эфирами и бензоилхлоридом [26] свидетельствует об общности наблюдаемых здесь явлений. Так, например, интенсивность катализа п-*N,N*-диметиламинопиридином в этих реакциях соответственно равна 2700000 и 3100000, пиридином - 810 и 530, триэтиламино - 21 и 22. Это подтверждает принятый нами, как и в случае хлорангидридов, нуклеофильный механизм каталитического действия третичных аминов в соответствии со схемой (16).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, А.С.Савченко, Реакц. способн.орг.соед., 5, вып.1(15), 90(1968).
2. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, А.С.Савченко, Л.Я.Галушко, Реакц.способн.орг.соед., 6, вып.4(22), 981(1969).
3. Л.М.Литвиненко, А.С.Савченко, А.И.Кириченко, Л.Я.Галушко, Реакц.способн.орг.соед., 8, вып.2(28), 523(1971).
4. Л.М.Литвиненко, Е.С.Рудаков, А.И.Кириченко, Кинетика и катализ, 3, 651(1962).
5. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Н.И.Пилук, Укр.хим.ж., 25, 81(1959).
6. D.Jerchel, H.Fischer, K.Thomas, Ber., 89, 2921(1956).
7. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, 1962, т.1, стр.151.
8. J.Blanksma, Chem.Weekblad, 6, 725(1909).
9. W.Ali, A.Kirkien-Konashewicz, Maccoll, J.Chem.Soc., 6409(1965)
10. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Укр.хим.ж., 27, 437 (1961).
11. Словарь орг.соединений, М., ИЛ, 1949, т.1, стр.5.
12. Синтез орг.препаратов, М., ИЛ, 1953, сб.4, стр.60.
13. O. Kunt, Ber., 32, 1431(1897).
14. Словарь орг.соединений, М., ИЛ, 1949, т.3, стр.100.
15. A.Morton, E.Lanpher, J.Org.Chem., 23, 1639(1958).
16. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, Математические методы в хими-

- ческой технике, Госхимиздат, Л., 1955, стр.488.
17. D.Perrin, Dissociation constants of Organic bases in aqueous solution, London, Butterworths, 1965, p.285.
18. Э.Арнетт, Современные проблемы физической органической химии, изд."Мир", М., 1967, стр.195.
19. Г.В.Семенюк, Н.М.Олейник, Л.М.Литвиненко, Реакц.способн. орг.соед., 4, вып.4(14), 760(1967).
20. Т.Брюс, С.Бенкович, Механизмы биорганических реакций, изд."Мир", М., 1970, стр.96.
21. М.Бендер, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, изд."Мир", М., 1964, стр. 20.
22. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Л.П.Курченко, Реакц.способн.орг.соед., 6, вып.3(21), 832(1969).
23. J.Bunnet, G.Davis, J.Am.Chem.Soc., 82, 665(1960).
24. Г.Д.Тицкий, Л.М.Литвиненко, ЖОХ, XL, 2680(1970).
25. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Л.И.Сорокина, Реакц.способн. орг.соед., 3, вып.1(7), 211(1966).
26. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, ДАН, 176, 97(1967).

Kinetics of Acylation of Aryl Amines with
Some Esters of Carboxylic Acids in Presence
of Tertiary Amines

L.M.Litvinenko, A.S.Savchenko, A.I.Kirit-
chenko, L.Ya.Galushko

Donetsk State University, Donetsk;
Donetsk Branch of Physico-Organic Chemistry,
Institute of Physical Chemistry, A.S. of the
Ukrainian S.S.R., Donetsk

Received September 21, 1971

S u m m a r y

The acylation kinetics of 2,4-dinitrophenyl acetate, 2,4-dinitrophenyl-p-nitrobenzoate, and 2,4-dinitrophenyl-p-phenylbenzoate in benzene at 25°C in the presence of pyridine, p-N,N-dimethyl-aminopyridine, and triethylamine have been studied. All the three tertiary amines mentioned proved to be acylation catalysts (see Figs. 3, 4, and 5 in the Russian text). Their catalytic activity decreases in the following sequence: p-N,N-dimethyl-aminopyridine > pyridine > triethylamine. The values of the rate constants, k_0 for non-catalytic and k_B for catalytic acylation, have been estimated (see Table 3). The interaction of 2,4-dinitrophenyl acetate and aniline has been discussed to show the aminolysis of esters in the absence of tertiary amines presents a complicated process involving many parallel reactions catalyzed by reagents and reaction products. The rate constants for all the parallel reactions have been estimated (see Table 3). Some suppositions about the mechanism of non-catalytic and catalytic acylations have been made.

РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИ I. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСИ ЭТИЛБЕНЗОЛА.

В.Н. Сапунов, Э.Ф. Селютина, В.И. Бельшков, Н.Н. Лебедев
МХТИ им. Д.И. Менделеева

Поступило 9 ноября 1971 г.

Изучено термическое разложение гидроперекиси этилбензола в уксусной кислоте. Скорость реакции имеет линейную зависимость от концентрации гидроперекиси. Продуктами реакции являются ацетофенон и метилфенилкарбинол. Соотношение ацетофенона к метилфенилкарбинолу равно 9 и не зависит ни от начальной концентрации гидроперекиси, ни от температуры. Предложена схема термического разложения гидроперекиси этилбензола в уксусной кислоте.

Процессам каталитического жидкофазного окисления углеводородов в последнее время уделяется все возрастающее внимание [1]. Эти процессы включают в себя большое количество элементарных стадий, связанных с образованием и дальнейшим превращением промежуточно образующихся продуктов реакции. Для исследования механизма окисления этилбензола в данной работе было изучено некаталитическое разложение гидроперекиси этилбензола в уксусной кислоте.

Экспериментальная часть.

Реакцию проводили в термостатированном сосуде, снабженном обратным холодильником, термометром и пробоотборником. Перемешивание реакционной смеси осуществляли с помощью магнитной мешалки. Термостатирование достигалось с точностью $\pm 0,2^{\circ}$. Разложение гидроперекиси этилбензола вели в атмосфере азота, который предварительно очищался от следов кислорода аммиачным раствором полухлористой меди. Для удаления следов влаги азот пропускали через концентрированную серную кислоту и прокаленный хлористый кальций. Отбор проб осуществлялся передавливанием доли реакционной смеси в пробоотборник

избыточным давлением азота в реакционном сосуде.

Для опытов использовали : гидроперекись этилбензола (99%), полученная по методике /2/ ; чистота гидроперекиси проверялась йодометрически и хроматографически ; хроматографический анализ показал менее 1% примесей /ацетофенона и метилфенилкарбинола/ ; ледяная уксусная кислота марки "Х4", очищенная фракционным вымораживанием с последующей перегонкой при температуре 118,0 - 118,5°C.

За ходом процесса следили по изменению содержания гидроперекиси этилбензола в реакционной смеси. Концентрация гидроперекиси определяли йодометрически, кроме того, гидроперекись, ацетофенон и метилфенилкарбинол определялись хроматографически; режим работы хроматографа : стеклянная колонка 850x2, твердый носитель-хроматон-N - AW ; жидкая фаза - 15% полиэтиленгликоль-сукцината ; температура колонки - 95°C ; газ-носитель-азот.

Термическое разложение гидроперекиси этилбензола проводили в уксусной кислоте в интервале температур 50-90°C. Начальная концентрация гидроперекиси варьировалась в пределах от 0,05 мол/л до 0,2 мол/л.

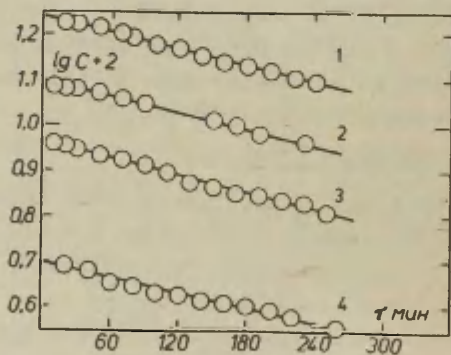


Рис.1. Зависимость концентрации гидроперекиси этилбензола во времени в полулогарифмических координатах. Температура - 80°C ; начальная концентрация гидроперекиси : 1.0, 175 мол/л; 2.0, 130 мол/л; 3.0, 095 мол/л; 4.0, 051 мол/л.

Как видно из рис. I термическое разложение гидроперекиси этилбензола протекает по первому порядку, поскольку при обработке кинетических кривых в полудогарифмических координатах получили прямые с одинаковым углом наклона, независимо от начальной концентрации гидроперекиси. Таким образом, кинетическое уравнение термического разложения гидроперекиси этилбензола в уксусной кислоте можно представить в виде :

$$-\frac{d[R_2CHOOH]}{dt} = k[R_2CHOOH]$$

Изменение константы скорости реакции в зависимости от температуры представлена в таблице I.

Таблица I

Константа скорости реакции разложения гидроперекиси этилбензола в зависимости от температуры.

T°K	323	343	353	363
$k \cdot 10^6 \text{сек}^{-1}$	$1,6 \pm 0,1$	$12,3 \pm 0,3$	$23,8 \pm 0,7$	$43,4 \pm 0,8$

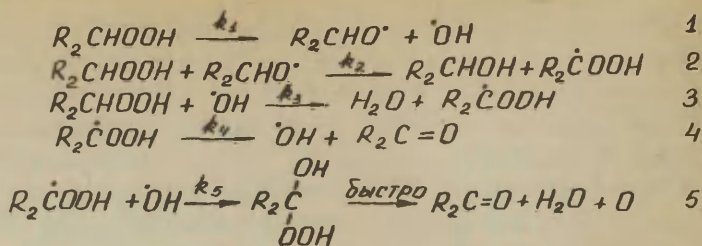
Вычисленные из этих данных энергия и энтропия активации составляют :

$$E_{ак} = 15,8 \pm 0,4 \text{ ккал/мол} ; \Delta S^* = - 37,3 \pm 0,8 \text{ э.е.}$$

Продуктами термического разложения гидроперекиси этилбензола в уксусной кислоте оказались ацетофенон и метилфенилкарбинол. Соотношение ацетофенона и метилфенилкарбинол составляет 9 : 1 и не меняется с изменением начальной концентрации гидроперекиси и практически не зависит от температуры реакции, что указывает на постоянство механизма реакции разложения при изменении условий ее проведения.

Обсуждение результатов

Полученные кинетические данные для термического разложения гидроперекиси этилбензола в уксусной кислоте, могут быть объяснены следующей схемой протекания процесса :



Применяя метод стационарных концентраций, данная схема описывается следующим кинетическим уравнением :

$$-\frac{d[R_2CHOOH]}{dt} = \left\{ 2k_1 + k_3 \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_4}{k_3 \cdot k_5}} \right\} [R_2CHOOH] \quad 6.$$

а соотношение продуктов реакции определяется следующей зависимостью :

$$-\frac{d[R_2C=O]}{d[R_2CHOH]} = 1 + \sqrt{\frac{k_3 \cdot k_4}{k_1 \cdot k_5}} \quad 7.$$

Таким образом, скорость реакции зависит от концентрации гидроперекиси этилбензола в степени равной I, а соотношение продуктов есть величина постоянная, не зависящая от концентрации гидроперекиси, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Из приведенной схемы видно, что соотношение ацетофенона и метилфенилкарбинола определяется в основном реакциями I и 4, которые сопровождаются разрывом одной и той же -O-O-связи, т.е. энергия активации этих реакций не должны сильно отличаться друг от друга, что хорошо подтверждается практической независимостью соотношения этих продуктов от температуры.

Любые другие предположения о природе элементарных актов приводят либо к дробному порядку реакции по гидроперекиси, либо к функциональной зависимости в соотношении продуктов реакции от концентрации гидроперекиси.

Л и т е р а т у р а

- И.Н.А. Змацурль, Е.Т. Денисов, А.К. Майзус "Цепные реакции окисления углеводорода в жидкой фазе", М. "Наука" 1965.
 J.H. Nock, S. Long. Ber. 1943, 169.

Reactions of Hydroperoxides. I. Thermal
Decomposition of Hydroperoxide of Ethyl
Benzene

V.N.Sapunov, E.F.Selyutina, V.P.Belyshkov,
N.N.Lebedev

Moscow D.I.Mendeleev Institute of Chemi-
cal Technology, Moscow

Received November 10, 1971

S u m m a r y

The thermal decomposition of hydroperoxide of ethyl benzene (I) in acetic acid at the temperature ranging from 50 to 90°C has been investigated. As it can be seen in Fig.1 (see the Russian text) changes ranging from 0.051 to 0.175 mol/l of the initial concentrations of hydroperoxide do not affect the slopes of the kinetic curves represented in the half-logarithmic coordinates. This means that the reaction studied is of first-order rate to the reactant studied.

The activation parameters $E_a = 15.8 \pm 0.4$ kcal/mol and $\Delta S^\ddagger = -37.3 \pm 0.8$ e.u. have been calculated from the data represented in Table 1.

The decomposition of I gives acetophenon and phenyl carbinol. The ratio of the former to the latter, being equal to 9:1, depends neither on the initial concentration of hydroperoxide nor the reaction temperature. To explain the data obtained a reaction scheme (see reactions 1 to 5) has been suggested. The analysis of the scheme resulted in Eqns. 6 and 7 whose shapes are in agreement with the relationships observed.

ОБ ОДНОМ АЛГОРИТМЕ ПОСТРОЕНИЯ СКЕЛЕТНЫХ СХЕМ РЕАКЦИЙ

А.М. Шефтер

Всесоюзный институт научной и технической информации
Академии Наук СССР, Москва

Поступило 19 ноября 1971 г.

Дается формальное определение скелетной схемы реакции на основе теоретико-графового языка и предлагается алгоритм построения скелетных схем реакций, использующий теоретико-множественные операции, которые удобно реализовать на вычислительной машине с помощью логических шкал.

Под элементами множеств здесь понимаются пары атом-связь-атом. Так как реакцию можно рассматривать как пару несвязных графов, можно считать, что имеются элементы двух множеств, которые алгоритм разбивает на более мелкие при помощи следующих операций:

- а) построение пар множеств элементов, характеризующихся наличием одинаковой пары химических элементов,
- в) построение соседей для каждой пары,
- с) получение пересечений множеств.

В случае получения пар множеств, одно из которых пусто, соответствующее непустое множество рассматривается как множество рвущихся или образующихся связей.

Приводятся примеры и делаются некоторые выводы об эффективности предлагаемого алгоритма.

При решении ряда информационно-поисковых и информационно-логических задач возникает проблема получения сжатых записей органических реакций, в которых отражены важные характеристики реакций. Такими характеристиками являются, в частности, рвущиеся и образующиеся связи, т.е. фрагменты структур исходных и конечных соединений, включающие валентные связи, изменяющиеся при прохождении реакции. В работе [1] дается определение скелетной схемы реакции. Понятие "истин-

ная скелетная схема "соответствует скелетной схеме, в которой сумма образующихся и разрывающихся связей минимальна. В предыдущих работах пользовались интуитивным химическим понятием "скелетная схема реакций". В работе [4] было предложено более формальное понятие скелетной схемы на основе теоретико-графового языка.

Пусть дана запись уравнения индивидуальной реакции, имеющая вид:



где G_{i_k} и G_{j_l} ($k = 1, \dots, m$; $l = 1, \dots, n$) связанные химические графы, представляющие собой структурные формулы исходных или соответственно конечных молекул реакции. Для дальнейшего рассуждения вместо этого уравнения будем рассматривать и называть "реакцией" упорядоченную пару $\langle G_i, G_j \rangle$ необязательно связанных химических графов G_i и G_j , таких, что G_i состоит из компонент связности $G'_{i_1}, G'_{i_2}, \dots, G'_{i_m}$, каждая из которых соответственно изоморфна (по некоторой функции перенумерации) химическому графу G_{i_k} ,

$$(\forall_k) (\exists \Psi_{i_k}) [\equiv (G'_{i_k}, G_{i_k}, \Psi_{i_k})]$$

и G_j состоит из компонент связности $G'_{j_1}, G'_{j_2}, \dots, G'_{j_n}$, каждая из которых соответственно изоморфна (по некоторой функции перенумерации) химическому графу G_{j_e}

$$(\forall_e) (\exists \Psi_{j_e}) [\equiv (G'_{j_e}, G_{j_e}, \Psi_{j_e})]$$

Первый граф пары $G_i(X^i, U^i)$ будем называть левой частью реакции, а второй граф $G_j(X^j, U^j)$ будем называть ее правой частью.

Обозначим через $G_{i,j}(X^{i,j}, U^{i,j})$ некоторый частичный подграф графа G_i , $G_{i,j} \subset G_i$ такой, что для него существует в графе G_j такой его частичный подграф $G_{j,i}(X^{j,i}, U^{j,i})$, $G_{j,i} \subset G_j$, что $G_{i,j}$ и $G_{j,i}$ изоморфны, т.е. $\equiv (G_{i,j}, G_{j,i}, \Psi_{i,j})$. Будем называть граф $G_{i,j}$ "максимально

расширенным частичным подграфом графа G_i общим с графом G_j такой $G_{i,j}$, что в G_i не существует ребро $u=[s,z]$, $u \in U^i$, $s, z \in X^i$ такое, что в графе G_j найдется частичный подграф изоморфный графу $G((X^i \cup \{s, z\}), (U^i \cup [s, z]))$. Аналогичным образом определяется граф $G_{j,i}$, называемый "максимально расширенным частичным подграфом графа G_j общим с графом G_i ".

Среди $G_{i,j}$ выберем такой $G_{i,j}$, называемый "максимальным общим частичным подграфом графов G_i и G_j ", который удовлетворяет следующим условиям: 1. $G_{i,j}$ имеет максимальное число вершин среди различных возможных $G_{i,j}$ и 2. $G_{i,j}$ имеет максимальное число ребер среди $G_{i,j}$, удовлетворяющих условию 1. (Необходимо отметить, что могут существовать несколько различных "максимальных общих частичных подграфов графов G_i и G_j ").

Очевидно, что для любого $G_{i,j}$ существует максимальный общий частичный подграф графов G_i и G_j , $G_{j,i}$ изоморфный графу $G_{i,j}$ по некоторой функции перенумерации $\psi^{i,j}$. Пусть $G_{i,j} = G_{i,j}(X^{i,j}, U^{i,j})$ и $G_{j,i} = G_{j,i}(X^{j,i}, U^{j,i})$. Теперь построим граф $G_{i,j}^*(X^{i,j}, U^{i,j})$, называемый дополнением графа $G_{i,j}$ до $G_i(X^i, U^i)$, следующим образом: выбираем среди ребер графа G_i все те ребра, хотя бы один из концов которых принадлежит множеству вершин графа $G_{i,j}$, а сами они $\in U^{i,j}$. Это множество ребер составит множество ребер графа $G_{i,j}^*$. Символически:

$$U^{i,j} = \{u \in U^i \mid (\exists s)(\exists z)[(u=[s,z]) \& (s \in X^{i,j}) \& (z \in U^{i,j})]\}$$

Множество вершин $X^{i,j}$ графа $G_{i,j}^*$ строится как множество концов ребер, входящих в множество $U^{i,j}$.

$$X^{i,j} = \{a \in X^i \mid (\exists u)(\exists z)[(u \in U^{i,j}) \& (u=[a,z])]\}$$

Аналогичным образом строится граф $G_{j,i}^*(X^{j,i}, U^{j,i})$, называемый дополнением графа $G_{j,i}$ до G_j . Рассмотрим теперь некоторую функцию перенумерации φ^o конструируемую следующим образом: $(\forall a \in X^i \cap X^{i,j})[\varphi^o(a) = \psi^{i,j}(a)]$. Эта функция

перенумерации ставит в соответствие части вершин графа $G_{i/j}$ определенные вершины графа $G_{i/i}$.

Тогда совокупность $\langle G_{i/j}, G_{i/i}, \varphi \rangle$ двух химических графов $G_{i/j}$ и $G_{i/i}$ и функции перенумерации φ будет представлять собой скелетную схему реакции $\langle G_i, G_j \rangle$. Скелетная схема $\langle G_{i/j}, G_{i/i}, \varphi \rangle$ обычно изображается в виде уравнения $G_{i/j} \rightarrow G_{i/i}$, где часть вершин этих химических графов пронумерована таким образом, что вершины левой части уравнения, которым ставятся в соответствие функцией перенумерации φ определенные вершины правой части, пронумерованы теми же номерами, которые присвоены соответствующим им вершинам правой части уравнения.

Построенное определение скелетной схемы задает алгоритм ее выделения из записи исходного уравнения конкретной реакции, включающий перебор частичных подграфов графа G_i , для которых в G_j существуют изоморфные им частичные подграфы, с последующим выбором максимально расширенных частичных подграфов, а затем - среди них максимальных общих частичных подграфов. Для каждого найденного $G_{i/j}$ по изложенной процедуре строится соответствующая скелетная схема.

В работе [2] был описан простой реализованный на ЭВМ алгоритм, который являлся недостаточно эффективным.

В данной предварительной публикации кратко описывается новый предлагаемый алгоритм, основанный на теоретико-множественных операциях, которые удобно реализовать на ЭВМ, используя логические шкалы.

В работе [3] описан некоторый теоретико-графовый алгоритм для сравнения двух химических структур. Некоторые идеи этого алгоритма были использованы и развиты далее при построении нашего алгоритма, в частности, идеи членения пар множеств элементов, построения списков соседних элементов и пересечения множеств. В отличие от работы [3], где элементами множеств являлись атомы, здесь в качестве элементов берутся пары атом-связь-атом, причем, вид связи вначале не учитывается, кроме того, группы CX_2 , CX_3 записываются как $C = X$, $C \equiv X$ соответственно, где $X = H, Cl, Br, F, Y$.

Основные операции.

А. Построение пар множеств элементов, характеризующихся наличием одной и той же пары химических элементов. При этом все множество элементов левой и правой части реакции распадется на несколько пар множеств, причем, некоторому множеству может соответствовать пустое, что будет означать, что соответствующие связи рвутся или образуются.

В. Построение соседей, т.е. списков соседних элементов для элементов каждой пары.

С. Получение пересечений множеств $X \cap Y$ и множеств $Z \setminus X \cap Y$, где X, Y - пересекаемые множества, $Z \supset X \cap Y$ - из остальных множеств.

В связи с применением логических шкал операция А реализуется в ЭВМ с помощью одной машинной команды, остальные тоже могут быть легко реализованы.

Идея алгоритма.

Вначале производится членение пары множеств элементов E_i и E_j на пары множеств, характеризующихся наличием одной и той же пары химических элементов. При этом получится несколько пар множеств. Если одно из множеств пары пусто, считаем, что соответствующее второе - рвущиеся или образующиеся связи и в дальнейшем эту пару не рассматриваем. Ищем среди образованных пар множеств множества равной минимальной длины 1, 2, 3 и т.д. (длина множества - количество входящих в него элементов). Затем строим соседей этой пары и проводим операцию пересечения новой пары множеств со всеми предыдущими множествами и вычитания этого списка соседей отовсюду, где возможно.

Тем самым мы расчленяем множества на более мелкие. После того, как построены списки соседей для всех пар множеств минимальной длины, а полной идентификации не произошло, переходим к парам множеств большей длины. При этом делаются некоторые дополнительные проверки (например, на ароматические связи), чтобы искусственно ускорить работу алгоритма. В ходе работы нужно строить несколько вариантов, например, если есть какое-то соответствие длины 1, то можно строить

еще вариант, полагая каждый элемент из этих множеств соответствующим пустому.

После некоторой обработки, когда произойдет полное разделение множеств на множества длины 1, проводится проверка всех пар на полное соответствие (с учетом вида связи) и частично отбрасываются лишние связи, составляющие шум.

Пример 1.

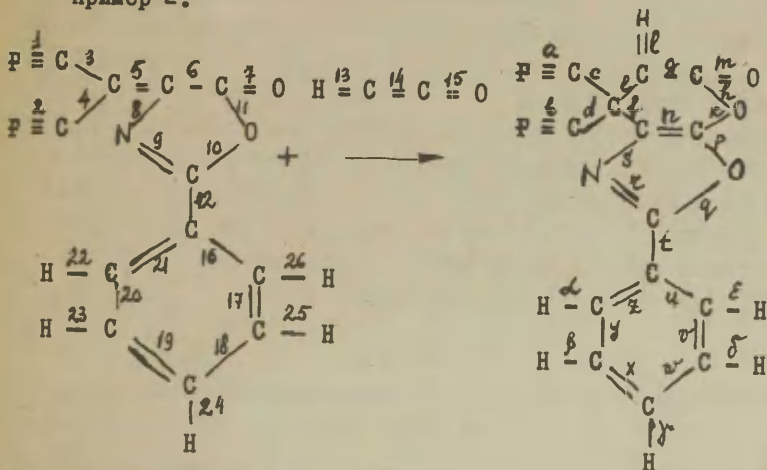
$$P \stackrel{I}{=} C - C \stackrel{2}{=} N + \begin{matrix} P \\ || \\ C \\ || \\ 5 \\ 0 \end{matrix} \begin{matrix} 4 \\ \\ \\ \\ \end{matrix} \rightarrow P \stackrel{a}{=} C - C \stackrel{c}{=} N \stackrel{d}{=} C = 0$$

$C \sim C$	{ 2 }	{ в }	1
$C \sim P$	{ 1, 4 }	{ а, ф }	2
$C \sim N$	{ 3 }	{ с, d }	3
$C \sim 0$	{ 5 }	{ е }	4

Сначала выполняем операцию А. Находим соответствие длины 1: $\{2\} \leftrightarrow \{в\}$ (при этом мы пренебрегаем возможностью $\{2\} \leftrightarrow \Lambda$, $\{в\} \leftrightarrow \Lambda$, что, в принципе, может привести к потере одного варианта скелетной схемы). Далее выполняем операцию В для 1-й строки, получаем соответствие: $\{1,3\} \leftrightarrow \{а, с, ф\}$; выполнив операцию С (пересечение этой пары множеств со строками 2,3), получим: $\{1\} \leftrightarrow \{а, ф\}$, $\{3\} \leftrightarrow \{с\}$; затем из 3-й строки вычтем полученное 2-е соответствие (так как эта пара множеств целиком входит в пару множеств 3), получим, что $\{d\} \leftrightarrow \Lambda$, а вычитая из 2-й строки 1-е соответствие, получим: $\{4\} \leftrightarrow \Lambda$. После этого, так как еще не установлено полное соответствие элементов, снова ищется соответствие длины 1, это, например, $\{5\} \leftrightarrow \{е\}$ (4-я строка). Выполняется операция В; никаких новых соответствий при этом не получится, поэтому ищется еще соответствие длины 1, это будет, например, $\{3\} \leftrightarrow \{с\}$. Выполняется операция В, при этом получится: $\{2\} \leftrightarrow \{в, d, ф\}$, но так как 1-я строка дает: $\{2\} \leftrightarrow \{в\}$, то получится, что $\{d\} \leftrightarrow \Lambda$ и $\{ф\} \leftrightarrow \Lambda$.

значит: $\{I\} \rightarrow \{a\}$. Получили рвущиеся и образующиеся связи: $\{4\}$, и $\{d\}$, $\{f\}$, кроме того, при сравнении видов связей получится, что из связи $\{3\}$ две кратные связи рвутся. В этом примере возможен 2-й вариант (рвутся связи $\{2\}$, $\{3\}$ (одна из 3-х), $\{5\}$ и образуются $\{v\}$, $\{e\}$, $\{e\}$).

Пример 2.



Начинаем с операции А.

$C \sim C$	$\{3, 4, 5, 6, 12, 16-21, 14\}$	$\{c, d, e, f, g, h, i, u, v, w, x, y, z\}$	1
$C \sim H$	$\{13, 22-26\}$	$\{e, \alpha, \beta, \gamma, \sigma, \epsilon\}$	2
$C \sim O$	$\{7, 10, 11, 15\}$	$\{h, k, p, q, m\}$	3
$C \sim N$	$\{8, 9\}$	$\{s, r\}$	4
$C \sim F$	$\{1, 2\}$	$\{a, b\}$	5

Здесь нет соответствий длины 1, находим соответствие длины 2 (например, 4-я строка), выбираем максимальное совпадение: $\{8\} \rightarrow \{s\}$, $\{9\} \rightarrow \{r\}$ и переходим к операции В. Получаем пару множеств от 1-го соответствия $\{5, 6, 9\} \leftarrow \{f, n, r\}$; выполняя дальнейшие операции, находим всевозможные соответствия. Приходим к такому моменту, когда опять надо рассмат-

ривать пары соответствий длины 2: $\{1,2\} \leftrightarrow \{a,b\}$, снова выбираем максимальное совпадение и т.д. до тех пор, пока не установится полное соответствие элементов левого столбца элементам правого. Алгоритм дает правильный и единственный ответ.

Алгоритм проверялся на большом наборе примеров и, в основном, работал быстро и эффективно. В некоторых случаях он оказался неэффективным (при работе с симметричными соединениями). Кроме того, алгоритм иногда находит не оптимальную скелетную схему (при работе с реакциями, в которых происходит перемещение одной связи): такие реакции можно заранее выделить довольно простой проверкой, например, если подсчитать брутто-формулы связей исходных и конечных соединений (см. работу [2]) и сравнив их, получим, что при алгебраическом вычитании подобных членов слева или справа окажется 0, то это и есть сомнительный случай.

Литература.

1. Г.Э.Влэдуч, Г.Л.Мищенко. Об одном алгоритме классификации реакций органической химии. Сборник "Информационные системы". Москва, 1964.
2. Г.Л.Мищенко, А.М.Шефтер, Г.Э.Влэдуч. Автоматическое индексирование реакций в информационно-поисковых системах для органической химии. НТИ № 10, 1965, 13-17.
3. Sussejguth E., Jr. A Graph-Theoretic Algorithm for Matching Chemical Structures. J.Chem.Docum., 5, 1. (Feb. 1965) p. 36-43.
4. Г.Э.Влэдуч. Исследования в области информационных поисковых систем для органической химии. Диссертация. Москва. 1967.

On an Algorithm for Constructing Reaction Skeleton
Schemes

A.M.Shefter

All-Union Institute of Scientific and Technical
Information, Moscow

Received November 19, 1971

S u m m a r y

An attempt has been made to express a reaction skeleton scheme in terms of the graph theory. An algorithm for the formation of reaction skeleton schemes through set theory operations applicable in computers using the logical scales is described.

The reaction can be considered as a pair of unconnected graphs. These are represented as sets, the elements of which are pairs "atom-bond-atom". The sets are divided by the algorithm into subsets with the help of the following operations:

- a) pairing of element sets,
- b) finding neighbours for each pair,
- c) sets' intersection.

If pairs of sets are obtained, one of which is empty, the non-empty set is considered as a set of broken or newly-formed links. Examples are given and some conclusions about the efficiency of the algorithm are presented.

ОСНОВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АНИЛИДОВ ХЛОРУКСУСНОЙ
КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

М.Э.-Э.Тамме, Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура

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

Поступило 26 октября 1971 г.

Исследована равновесная протонизация хлорацетанилида, 3-метил-хлорацетанилида и 3-хлор-хлорацетанилида в водных растворах серной кислоты. Использовались два метода исследования: спектрофотометрия в области от 190 до 360 нм и криоскопия в моногидрате серной кислоты. Функции кислотности N_0 и N_A оказались неприемлемыми для описания равновесной протонизации рассмотренных оснований. Наблюдаемые изменения в ультрафиолетовых спектрах поглощения этих соединений легко описываются на основе т.н. дегидратационной схемы образования протонизованной формы (исходя из комплексов соответствующих оснований с гидратированными протонами). Однако при этом приходится учитывать возможность образования ионных пар ($BH^+ \cdot HSO_4^-$ или $BH^+ \cdot H_2O \cdot HSO_4^-$).

Несмотря на это, что замещенные анилиды карбоновых кислот находят частое применение в органических синтезах, количественные данные об их основности встречаются редко¹⁻⁷.

Исследование равновесной протонизации анилидов карбоновых кислот представляется весьма актуальной задачей, так как соответствующие данные необходимы для интерпретации

наблюдаемой константы скорости кислотного гидролиза этих соединений от состава водных растворов сильных кислот.

В настоящей работе предпринята попытка выявить особенности равновесной протонизации хлорацетанилида, 3-метил-хлорацетанилида и 3-хлор-хлорацетанилида в водных растворах серной кислоты. С этой целью применялись два метода исследования: спектрофотометрия в ультрафиолетовой области спектра и криоскопия в моногидрате серной кислоты.

Экспериментальная часть

Использованные реактивы. Хлорацетанилид, 3-метил-хлорацетанилид и 3-хлор-хлорацетанилид синтезировались исходя из соответствующих 3-замещенных производных анилина и хлорангидрида хлоруксусной кислоты⁸. Синтезированные анилиды хлоруксусной кислоты очищались многократной перекристаллизацией из смеси этанола с водой. Их физические константы приведены в табл. I

Таблица I

Использованные анилиды

Анилид	Темп. плавления		Элемент	Элементарн. анализ	
	найдено	по лит. дан.		найдено	теор. (%)
Хлорацетанилид	139,0-139,2	134-135 ⁸⁻¹²	C	56.03	56.65
		136-137 ¹³	H	4,68	4.75
		138 ¹⁴	N	8.12	8.26
3-метил-хлор-ацетанилид	95,6-96,0	88 ¹⁵	C	58,87	58.87
		90-91 ^{16,17}	H	5.55	5.49
			N	7.51	7.63
3-хлор-хлор-ацетанилид	99,9-100,1	101 ¹⁷	C	47.01	47.09
			H	3.41	3.46
			N	6.76	6.86

Растворы серной кислоты приготавливались весовым способом, исходя из бидистиллированной воды и концентрированной H₂SO₄ марки "х.ч.", концентрация которой устанавливалась весовым титрованием по HgO¹⁸. Приготовление моногидрата серной кислоты описано в работе¹⁹.

При криоскопических экспериментах в моногидрате серной кислоты использовались аппаратура и методика, описанные нами в работах^{19,20}. Температуры замерзания растворов вычислялись по стандартной методике²¹. Для каждой приготовленной нами партии моногидрата серной кислоты уточнялось значение криоскопической постоянной (этим в первую очередь компенсировались небольшие изменения чувствительности регистрирующей системы). В этих целях использовались растворы нитрометана в моногидрате серной кислоты, для которых криоскопическая постоянная выражается как^{19,22}

$$K = \frac{\Theta}{m_s} \quad (1)$$

где Θ — наблюдаемая депрессия температуры замерзания моногидрата серной кислоты,

m_s — стехиометрическая концентрация нитрометана (моль/кг)

Для использованных партий моногидрата серной кислоты значения криоскопической постоянной (K) колебались в пределах от 3,92 до 4,00 (в литературе встречаются следующие значения K : 3,96 — 4,00¹⁹, 3,94²², 3,88²³).

Для растворов исследованных анилидов в $H_2SO_4 \cdot H_2O$ вычислялся т.н. i — фактор¹⁹

$$i = \frac{\Theta}{K \cdot m_s} \quad (2)$$

где m_s — стехиометрическая концентрация добавленного анилида (моль/кг). При этом использовалось значение K , найденное для данной партии моногидрата серной кислоты. Значения i в зависимости от m_s приведены в табл. 2.

Ультрафиолетовые спектры поглощения анилидов хлоруксусной кислоты в водных растворах серной кислоты измерялись на спектрофотометре EPS-3T фирмы "Hitachi". Все растворы термостатировались при температуре $25,0 \pm 2^\circ C$; толщина слоя раствора была 0,1, 0,2 и 1,0 см.

Растворы анилидов хлоруксусной кислоты в водной серной кислоте готовились весовым методом непосредственно перед каждым измерением. Концентрации анилидов были в пределах $2 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л. Обратимость исследованных измене-

Таблица 2

Зависимость значений i от m_s

Хлорацетанилид		3-метил-хлор- ацетанилид		3-хлор-хлор- ацетанилид	
m_s	i	m_s	i	m_s	i
0.0762	I.029	0.054	I.09		
0.08II	I.000	0.0644	I.027	0.0478	I.006
0.IIII	I.0I2	0.I062	0.972	0.0720	I.060
0.I38	I.000	0.I063	0.977	0.0733	I.048
0.I49	I.040	0.I346	0.932	0.0970	I.052
0.I60	I.047	0.I5I	0.9I7	0.II58	I.II0
0.I60	I.074	0.I955	0.895		

Таблица 3

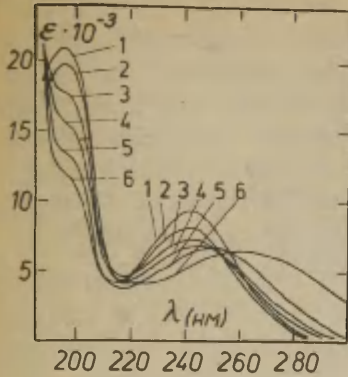
Обратимость исследованных изменений в спектрах
поглощения анилидов в системе вода-серная кислота

λ нм	ϵ_λ					
	хлорацетанилид		3-метил-хлорацет- анилид		3-хлор-хлорацет- анилид	
	A*	B**	A*	B**	A*	B**
200	I8700	I8750	I9500	I9300	I9500	I9400
205	I5830	I5260	20400	20000	22500	22900
2I0	7840	7430	I6800	I6600	22500	22900
230	7350	7I30	6200	6050	6600	6650
240	9I80	8970	8550	8450	9500	9600
250	8220	8060	8500	8450	9I30	9I60
270	2470	2480	3060	3000	2470	2450

*) А - свежеприготовленный раствор анилида в воде.

**) Б - раствор того же анилида, полученный в результате разбавления водой соответствующего раствора в 93+97%-ной H_2SO_4 до 4+5%-ного содержания H_2SO_4 .

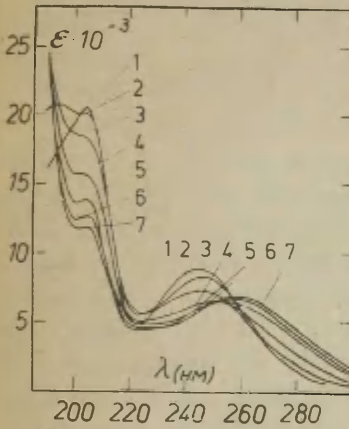
Рис. 1.



Спектры поглощения хлорацетанилида в водных растворах серной кислоты:

- 1 - 0% H_2SO_4 ;
- 2 - 44,3% H_2SO_4 ;
- 3 - 59,5% H_2SO_4 ;
- 4 - 66,0% H_2SO_4 ;
- 5 - 74,2% H_2SO_4 ;
- 6 - 93,3% H_2SO_4 ;

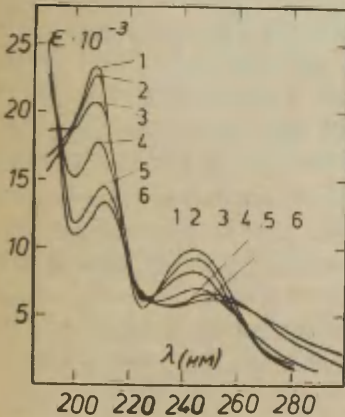
Рис. 2.



Спектры поглощения 3-метилхлорацетанилида в водных растворах серной кислоты:

- 1 - 0% H_2SO_4 ;
- 2 - 44,2% H_2SO_4 ;
- 3 - 57,2% H_2SO_4 ;
- 4 - 65,9% H_2SO_4 ;
- 5 - 74,0% H_2SO_4 ;
- 6 - 79,3% H_2SO_4 ;
- 7 - 97,4% H_2SO_4 ;

Рис. 3.



Спектры поглощения 3-хлор-хлорацетанилида в водных растворах серной кислоты:

- 1 - 0% H_2SO_4 ;
- 2 - 40,1% H_2SO_4 ;
- 3 - 58,5% H_2SO_4 ;
- 4 - 68,4% H_2SO_4 ;
- 5 - 82,3% H_2SO_4 ;
- 6 - 93,3% H_2SO_4 ;

ний в спектрах поглощения анилидов проверялась разбавлением их растворов в 93,3%-ной H_2SO_4 водой до 4 + 5%-ного содержания H_2SO_4 . Значения молярного коэффициента погашения ϵ_a , вычисленные исходя из оптических плотностей растворов, полученных в результате разбавления, в пределах ошибок эксперимента совпадали со соответствующими значениями ϵ_a для свежеприготовленных растворов. На рис. 1 - 3 приведены спектры поглощения исследованных анилидов хлоруксусной кислоты в некоторых водных растворах серной кислоты.

Обсуждение результатов

А. Криоскопические измерения в моногидрате серной кислоты.

Из табл. 2 видно, что значения i зависят от m_s . Эта зависимость описывается уравнением ¹⁹

$$i = 1 + A m_s \quad (3)$$

В случае анилида хлоруксусной кислоты ($A=0,19 \pm 0,19$ при доверительной вероятности $P=0,95$) и 3-хлор-хлорацетанилида ($A=0,64 \pm 0,36$ при доверительной вероятности $P=0,95$). По численным значениям коэффициента A можно судить о сольватации добавленного к $H_2SO_4 \cdot H_2O$ соединения ¹⁹. При этом следует иметь в виду, что судя по спектрам поглощения (см. ниже), в моногидрате серной кислоты (т.е. в 84,48%-ной H_2SO_4 по массе) хлорацетанилид и 3-хлор-хлорацетанилид почти полностью протонизованы. В таких условиях значение $A = 0,19$ указывает на образование из хлорацетанилида частиц $нн^+ \cdot H_2O \cdot нсо_4^-$ ($A = 0,19$) или $нн^+ \cdot H_2O$ ($A = 0,26$ ¹⁹). Аналогично значение $A = 0,64$ для 3-хлор-хлорацетанилида говорит о том, что соединение находится в 84,48%-ной H_2SO_4 в виде $нн^+ \cdot нсо_4^-$ ($A = 0,53$ ¹⁹) или (и) $нн^+$ ($A = 0,79$ ¹⁹). Последнее более вероятно, так как из данных, приведенных в табл. 2. следует для этого соединения $A = 0,74$, если отбросить (сравнительно резко выделяющееся) значение $i = 1,006$.

Уравнение (3) не применимо для описания зависимости i от m_s в случае 3-метил-хлорацетанилида (повидимому из-за

частичной ассоциации и химической неустойчивости этого соединения). В связи с этим криоскопический эксперимент в моногидрате серной кислоте не дает информации о равновесной протонизации 3-метил-хлорацетанилида.

В. Ультрафиолетовые спектры поглощения.

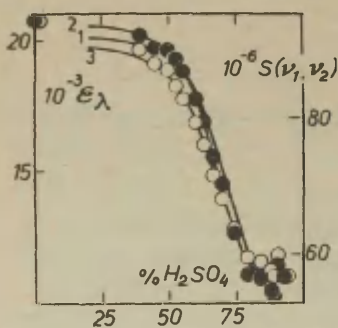
Исследованные анилиды характеризуются двумя максимумами поглощения в области от 190 до 300 нм (см. рис. 1-3). Из них максимум в далеком ультрафиолете (около 200+210 нм) не смещается существенно при росте концентрации серной кислоты от 0 до 99% (по весу). В связи с этим можно допустить, что изменения молярного коэффициента погашения (ϵ_λ) в этой области спектра соответствуют, в первом приближении, смещению равновесия протонизации рассматриваемых соединений.

Второй максимум поглощения (около 240-270 нм) заметно сдвигается в сторону длинных волн по мере роста концентрации серной кислоты (см. рис. 1-3). Поэтому изменения молярного коэффициента погашения (ϵ_λ или $\epsilon_{\text{макс}}$) в этой области спектра (240-270 нм) не могут служить однозначной характеристикой равновесной протонизации исследуемых анилидов²⁴.

В областях обоих максимумов поглощения вычислялись также интегральные интенсивности поглощения, т.е. площади ($S(\lambda_1, \lambda_2)$) под контуром кривой поглощения (в координатах ϵ и λ (см⁻¹)). Соответствующие расчеты выполнялись методом трапеций на ЭВМ "Найри-2". Результаты вычислений приведены в табл. 4+6. Интегральные интенсивности поглощения в области коротковолнового максимума (около 200+210 нм) зависят от концентрации серной кислоты примерно таким же образом, как и соответствующие значения ϵ_λ (см. рис. 4, 5, 6). Интегральные интенсивности для второго максимума поглощения (около 250 нм) не обнаруживают отчетливой зависимости от концентрации серной кислоты. (см. табл. 4+6). Исходя из вышеизложенного, параметром (φ_x), по изменению которой можно судить о протонизации исследуемых анилидов, принимались величины ϵ_λ и $S(\lambda_1, \lambda_2)$ в области вышеупомянутого коротковолнового максимума поглощения.

Рис. 4.

Зависимость ϵ_λ и $S(\nu_1, \nu_2)$ от состава системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ для хлор-ацетанилида.



● - экспериментальные точки:

$$\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$$

○ - экспериментальные точки:

$$\varphi_x = \epsilon_\lambda$$

I - вычислено согласно (10) для

$$\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$$

2 - вычислено согласно (13) для

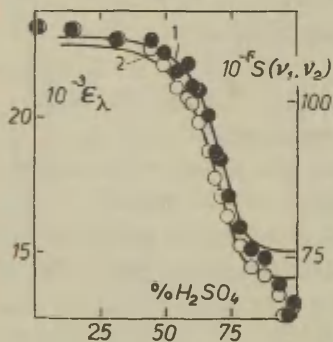
$$\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$$

3 - вычислено согласно (10) для

$$\varphi_x = \epsilon_\lambda$$

Рис. 5.

Зависимость ϵ_λ и $S(\nu_1, \nu_2)$ от состава системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ для 3-хлор-хлор-ацетанилида.



● - экспериментальные точки

$$\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$$

○ - экспериментальные точки:

$$\varphi_x = \epsilon_\lambda$$

I - вычислено согласно (10) для

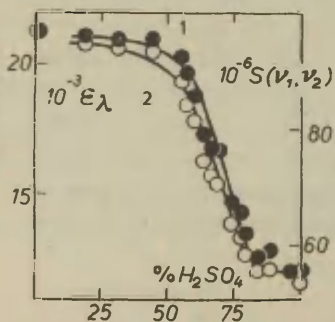
$$\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$$

2 - вычислено согласно (10) для

$$\varphi_x = \epsilon_\lambda$$

Рис. 6.

Зависимость ϵ_λ и $S(\nu_1, \nu_2)$ от состава системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ для 3-метил-хлор-ацетанилида.



● - экспериментальные точки:

$$\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$$

○ - экспериментальные точки:

$$\varphi_x = \epsilon_\lambda$$

I - вычислено согласно (10) для

$$\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$$

2 - вычислено согласно (10) для

$$\varphi_x = \epsilon_\lambda$$

Таблица 4

Зависимость ϵ_{λ} и $S(\nu_1, \nu_2)$ хлорацетанилида от состава системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$

% H_2SO_4 по массе	ϵ_{λ} $\lambda = 200 \text{ нм}$	$10^{-6}S(\nu_1, \nu_2)$	
		$\nu_1 = 52632 \text{ см}^{-1}$ $\nu_2 = 46512 \text{ см}^{-1}$	$\nu_2 = 46512 \text{ см}^{-1}$ $\nu_3 = 30303 \text{ см}^{-1}$
0	20750	94,4	65,1
38,7	19620	92,2	60,9
44,3	19080	90,2	58,0
49,2	18820	90,0	59,8
52,1	18200	88,6	56,5
54,8	17700	86,8	56,7
59,6	16800	82,7	57,7
62,7	15970	79,4	56,9
66,0	14800	74,3	56,5
69,4	13930	70,3	58,8
74,2	12670	63,3	58,3
79,1	11700	57,1	55,6
83,8	11530	56,7	58,1
87,8	11200	54,8	60,1
88,7	11000	54,1	57,8
90,1	11800	58,6	63,8
93,3	11000	57,0	71,1
φ_{B}	20750	94,4	
φ_{BH^+}	11000	57,0	

Примечания:

1. Частотам ν_1 , ν_2 и ν_3 соответствуют длины волны 190, 215 и 330 нм соответственно.

2. В растворах, содержащих до 50% H_2SO_4 (по массе) за ϵ_{λ} принималось $\epsilon_{\text{макс}}$, поскольку в этих условиях появляется максимум поглощения. (см. рис. 1).

3. Через φ_{B} , φ_{BH^+} обозначены значения ϵ_{λ} и $S(\nu_1, \nu_2)$, характеризующие т.н. В и BH^+ формы соответственно.

Таблица 5

Зависимость ϵ_{λ} и $S(\nu_1, \nu_2)$ 3-метил-хлорацет-анилида от состава системы $H_2O - H_2SO_4$

% H_2SO_4 по массе	$\epsilon_{\lambda_{\max}}$ $\lambda_{\max} = 203 \pm 1$ нм	$10^{-6} S(\nu_1, \nu_2)$	$10^{-1} S(\nu_3, \nu_4)$
		$\nu_1 = 51282$ $\nu_2 = 45454$	$\nu_3 = 44444$ $\nu_4 = 30303$
0	21500	97,9	57,7
19,1	20750	96,0	68,7
31,5	20620	95,3	61,8
44,2	20440	95,4	54,8
54,9	19280	92,3	52,9
57,2	18400	89,4	51,5
59,7	17810	85,7	50,1
63,0	16220	79,2	50,4
65,9	15670	76,7	51,3
68,3	15330	76,3	52,5
74,0	13810	67,7	54,9
77,5	13360	65,9	56,0
79,3	12660	62,2	56,4
84,3	12000	58,2	55,4
88,6	12050	59,2	56,8
97,4	11950	55,4	59,4
99,2	11460	56,1	51,0
φ_B	21500	97,9	
φ_{BH^+}	12000	55,8	

Примечания:

1. Частотам ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4 соответствуют длины волны 195, 220, 225 и 330 нм соответственно.

2. φ_B и φ_{BH^+} - см. примечание 3 под табл. 4.

Таблица 6

Зависимость $\epsilon_{\lambda_{\text{макс}}}$ и $s(\nu_1, \nu_2)$ 3-хлор-
хлорацетанилида от состава системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$

% H_2SO_4 по массе	$\epsilon_{\lambda_{\text{макс}}}$ $\lambda_{\text{макс}} = 210 \pm 2$ нм	$10^{-6} s(\nu_1, \nu_2)$	
		$\nu_1 = 51282$ см $^{-1}$ $\nu_2 = 45454$ см $^{-1}$	$\nu_3 = 44444$ см $^{-1}$ $\nu_4 = 29412$ см $^{-1}$
0	23400	112,0	56,7
13,8	23250	111,6	58,8
31,2	22900	109,9	58,6
44,1	22500	109,5	53,1
48,9	21900	107,5	52,8
54,2	21100	104,8	51,6
58,5	20700	105,9	51,6
60,0	20500	102,3	50,1
62,6	19800	101,7	50,6
65,9	18700	97,7	48,9
68,4	17700	91,7	48,7
71,2	17000	90,7	52,9
73,2	16300	85,0	51,6
78,4	15200	79,9	63,4
82,3	14400	76,4	56,7
87,8	14100	74,8	52,3
93,3	13300	70,7	61,1
96,3	12450	65,7	50,1
99,0	12900	67,5	50,8
$\varphi_{\text{В}}$	23400	112,0	
$\varphi_{\text{ВН}^+}$	12750	66,5	

Примечания:

1. Частотам ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4 соответствуют длины волны 195, 220, 225 и 340 нм соответственно.

2. $\varphi_{\text{В}}$ и $\varphi_{\text{ВН}^+}$ - см. под табл. 4.

Значения индикаторного отношения (I) вычислялись по уравнению

$$I = \frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{\varphi_x - \varphi_{BH^+}}{\varphi_B - \varphi_x} \quad (4)$$

где φ_B и φ_{BH^+} - значения ϵ_λ или $s(\nu_1, \nu_2)$ для непро-тонизованной и протонизованной форм соответственно, а φ_x - того же параметра в данной среде (см. табл. 4, 5, 6). В табл. 7 приведены результаты корреляций значений $\log I$ с функциями кислотности $n_{.25}$ и $n_A^{26,27}$.

Таблица 7

Регрессионные коэффициенты $d \log I/n_{.}$, $d \log I/n_A$
и $d \log I/d \log a_{H_2O}$

Исследуемые основания и значение параметра $\varphi_{\text{ЭК}}$	$d \log I^{**}$	$d \log I^{**}$	$d \log I^{**}$
	$dn_{.}$	dn_A	$d \log a_{H_2O}$
<u>хлорацетанилид</u> (от 38,7 до 74,2% H_2SO_4)			
$\varphi = \epsilon_\lambda$	0,37 \pm 0,02	0,73 \pm 0,05	1,08 \pm 0,08
$\varphi = s(\nu_1, \nu_2)$	0,44 \pm 0,03	0,86 \pm 0,08	1,28 \pm 0,10
<u>3-метил-хлорацетанилид</u> (от 44,2 до 79,3% H_2SO_4)			
$\varphi = \epsilon_\lambda$	0,42 \pm 0,04	0,83 \pm 0,08	0,98 \pm 0,16
$\varphi = s(\nu_1, \nu_2)$	0,41 \pm 0,05	0,82 \pm 0,10	0,95 \pm 0,24
<u>3-хлор-хлорацетанилид</u> (от 44,1 до 73,2% H_2SO_4)			
$\varphi = \epsilon_\lambda$	0,36 \pm 0,03	0,71 \pm 0,08	0,98 \pm 0,12
$\varphi = s(\nu_1, \nu_2)$	0,36 \pm 0,06	0,71 \pm 0,13	1,00 \pm 0,16

*у значений регрессионных коэффициентов приведен до-верительный интервал для $P=0,95^{28}$.

**Приведен также интервал концентраций серной кислоты, использованный при вычислении регрессионных коэффициентов. Значения активности воды взяты из работы²⁹.

Поскольку производные $d \log I/dn_0$ существенно меньше единицы (см. табл. 7), то функция кислотности n_0 не применима для описания протонизации исследуемых оснований, хотя зависимости $\log I$ от n_0 в первом приближении линейны. Такой же вывод следует повидимому сделать и относительно функции кислотности n_A , хотя, $d \log I/dn_A > d \log I/dn_0$ (см. табл. 7).

Альтернативным подходом к интерпретации явлений равновесной протонизации кислородных соединений является т.н. дегидратационная гипотеза комплексов $B...H^+ \cdot nH_2O$ ³⁰⁻³². Анилиды, повидимому, образуют в разбавленных растворах сильных кислот комплексы с гидратированными протонами как и другие амиды³⁰.

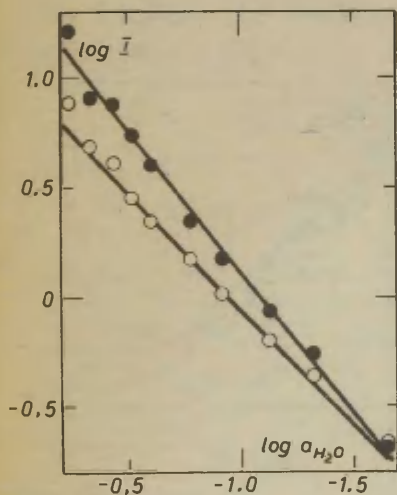
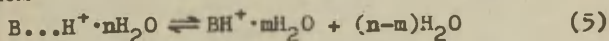


Рис. 7.

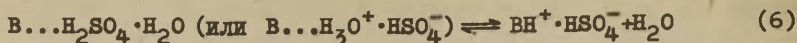
Зависимость $\log I$ от $\log a_{H_2O}$ для хлорацетанилида

- - при вычислении значений I принималось $\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$
- - при вычислении значений I принималось $\varphi_x = \epsilon_\lambda$

Следовательно, можно пытаться применить вышеупомянутую т.н. дегидратационную гипотезу для интерпретации зависимостей ϵ_λ (или $S(\nu_1, \nu_2)$) от состава системы вода-серная кислота. Итак, если протонизация основания B описывается уравнением



или



то следует ожидать линейной зависимости между $\log I$ (4) и $\log a_{H_2O}$. Как видно из рис. 7, 8, 9, такая зависимость действительно наблюдается для всех трех исследованных анилидов. При этом, в пределах ошибок эксперимента, $d \log I / d \log a_{H_2O} \approx 1$ (исключением является индикаторные отношения для хлорацетанилида, вычисленные по (4), принимая $\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$). В последнем случае значение $d \log I / d \log a_{H_2O} = 1,28 \pm 0,10$. Из рис. 9 видно, что зависимость $\log I$ от $\log a_{H_2O}$ для 3-хлор-хлорацетанилида линейна (с $d \log I / d \log a_{H_2O} \approx 1$ (см. табл. 7)) в интервале от 44,1 до 73,2% H_2SO_4 (по весу). В более концентрированных растворах серной кислоты наблюдаются отклонения от упомянутой зависимости. По видимому это связано с неточным определением значения ϵ_λ ($n S(\nu_1, \nu_2)$) для прото-

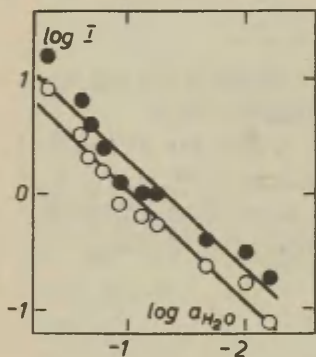


Рис. 8.

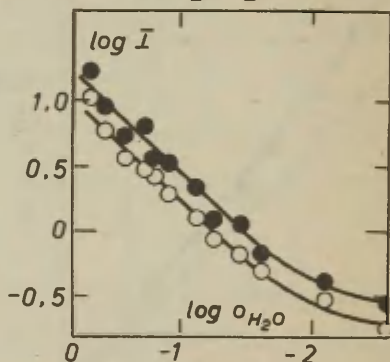


Рис. 9.

Рис. 8. Зависимость $\log I$ от $\log a_{H_2O}$ для 3-метил-хлорацетанилида

● - при вычислении значений I принималось

$$\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$$

○ - при вычислении значений I принималось $\varphi_x = \epsilon_\lambda$

Рис. 9. Зависимость $\log I$ от $\log a_{H_2O}$ для 3-хлор-хлорацетанилида

● - при вычислении значений I принималось $\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$

○ - при вычислении значений I принималось $\varphi_x = \epsilon_\lambda$

низованной формы: из рис. 5 видно, что значения $\epsilon_{\lambda}(s(\nu_1, \nu_2))$ меняются вплоть до 100%-ной H_2SO_4 . Индикаторное отношение 3-хлор-хлорацетанилида, приведенное на рис. 9, вычислено с использованием (для протонизованной формы) значения $\epsilon_{\lambda}(s(\nu_1, \nu_2))$, близкой к соответствующему значению в 99%-ной серной кислоте. Однако, если допустить, что 3-хлор-хлорацетанилид протонизируется как и остальные исследуемые анилиды, в основном по уравнению (5) (или (6)) с $n-m=1$ ($p-m=1$), то можно вычислить для него протонизованной формы значение $\epsilon_{\text{ВН}^+, \lambda}(s(\nu_1, \nu_2)_{\text{ВН}^+})$, так, что $d \log I / d \log a_{\text{H}_2\text{O}} = 1.00$. Для равновесия (5) можно записать:

$$K_{\text{h1}} = \frac{\text{В} \dots \text{Н}^+ \text{нH}_2\text{O}}{\text{ВН}^+ \text{mH}_2\text{O}} a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{I}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7)$$

или, согласно схеме (6):

$$K'_{\text{h1}} = \frac{\text{В} \dots \text{H}_2\text{SO}_4 \text{nH}_2\text{O}}{\text{ВН}^+ \cdot \text{HSO}_4^- \text{mH}_2\text{O}} a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{I}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8)$$

Подставляя (4) в (7) (или (8)) после преобразований получим:

$$\epsilon = K_{\text{h1}} a_{\text{H}_2\text{O}} (\epsilon_{\text{В}} - \epsilon) + \epsilon_{\text{ВН}^+} \quad (9)$$

что является уравнением прямой в координатах ϵ и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\epsilon_{\text{В}} - \epsilon$). Из рис. 10, II видно, что между ϵ и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\epsilon_{\text{В}} - \epsilon$) действительно наблюдается линейная зависимость. Такие же уравнения легко получить для случая, когда значения I определялись по интегральным интенсивностям поглощения. Согласно уравнению типа (9), методом наименьших квадратов вычислено $\epsilon_{\text{ВН}^+, \lambda} = 14000 \pm 1100$ и $s(\nu_1, \nu_2)_{\text{ВН}^+} \cdot 10^{-6} = 76 \pm 18$. Эти величины не выходят за пределы возможных ошибок эксперимента (см. например аналогичные зависимости $\nu_{\text{х}}$ от % H_2SO_4 (рис. 4, 6)). Для значений $\epsilon_{\text{ВН}^+, \lambda}$ и $s(\nu_1, \nu_2)_{\text{ВН}^+}$ приведен также доверительный интервал $P=0,95$.

Следовательно, протонизация всех трех исследуемых соединений описывается в первом приближении дегидратационной схемой (5, 6) с числом уходящих молекул воды, равным единице. При этом все упомянутые анилиды протонизируются примерно в одном и том же интервале концентрации серной кислоты (40+80% H_2SO_4 по весу).

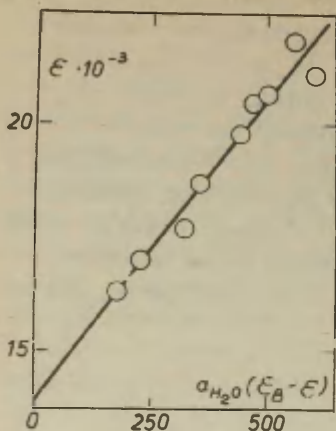


Рис. IО.

Рис. IО. Зависимость между $a_{H_2O} (\epsilon_B - \epsilon)$ и ϵ в случае 3-хлор-хлорацетанилида

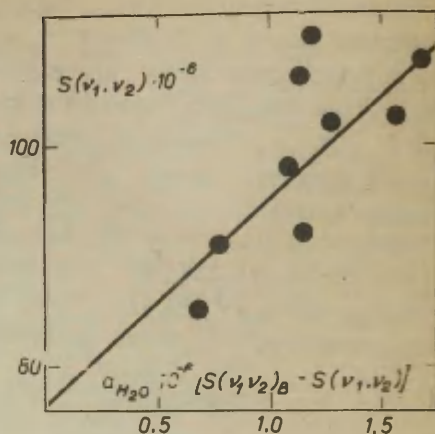


Рис. II.

Рис. II. Зависимость между $a_{H_2O} [S(v_1, v_2)_B - S(v_1, v_2)]$ и $S(v_1, v_2)$ в случае 3-хлор-хлорацетанилида.

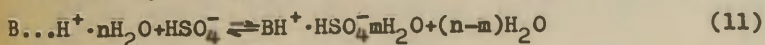
Исходя из приведенных соображений можно вычислить численные значения $K_{hl} (K'_{hl})$ для исследуемых анилидов. В случае 3-хлор-хлорацетанилида значение $K_{hl} (K'_{hl})$ вычислялось по (9), используя метод наименьших квадратов. Для остальных двух анилидов значения K_{hl} определялись из уравнения (7) (или (8)). Все значения K_{hl} приведены в табл. 8. Используя эти значения K_{hl} , вычислялись так же зависимости $\varphi (\varphi = \epsilon_\lambda$ или $\varphi = S(v_1, v_2))$ от состава среды

$$\varphi = \frac{\varphi_B K_{hl} a_{H_2O} + \varphi_{BH^+}}{K_{hl} a_{H_2O} + 1} \quad (10)$$

Эти зависимости приведены на рис. 4, 5, 6. В случае хлор-ацетанилида и 3-хлор-хлорацетанилида наблюдаются небольшие отклонения вычисленных значений ϵ_{λ} (и $S(\nu_1, \nu_2)$) от соответствующих экспериментальных величин в разбавленных растворах серной кислоты (содержащих до 40% серной кислоты по массе см. рис. 4 и 5). Новидимому, это связано с тем, что в уравнении (10) не учтена возможность появления в указанных условиях как непротонизованной формы (В·в H_2O), так и более обильно гидратированных комплексов типа $V...H^+nH_2O$ ($V...H_2SO_4 \cdot nH_2O$). Однако введение соответствующих дополнений в уравнение (10) пока не целесообразно, поскольку наблюдаемые изменения спектров в упомянутом интервале концентраций серной кислоты невелики (см. рис. 4 и 5).

С другой стороны следует обратить внимание и на то, что в случае 3-хлор-хлорацетанилида значения ϵ_{λ} вычисленные согласно (10) (и $S(\nu_1, \nu_2)$) немного отклоняются от соответствующих экспериментальных величин и в растворах, содержащих от 85 до 99% H_2SO_4 (по массе) (см. рис. 5). Если, вопреки вышесказанному, эти отклонения все же не сводятся к экспериментальным ошибкам в указанной области, то повидимому они связаны с появлением в этих условиях комплексов типа $V...H_2SO_4$ (не содержащих воды). Такое допущение позволило бы весьма точно описывать соответствующие экспериментальные данные, однако для обоснованного выдвижения такой гипотезы необходимы более существенные эффекты в спектрах поглощения (см. рис. 5).

Легко заметить, что применимость обсужденной выше схемы образования протонизованной формы рассматриваемых анилидов не зависит от того, входит в состав протонизованной частицы бисульфат-ион или нет. По данным криоскопии (см. выше) все три исследуемых анилида могут образовать протонизованные частицы, содержащие бисульфат-ион. В связи с этим необходимо рассматривать (наряду с (6)) также возможность образования соответствующих протонизованных частиц по уравнению



Значения K_{h1}

Исследуемое основание и значения параметра φ_x	K_{h1} *)
<u>Хлорацетанилид</u>	
$\varphi_x = \varepsilon_x$	$9,6 \pm 1,0$
$\varphi_x = s(\nu_1, \nu_2)$	$15,5 \pm 3,9$
<u>3-Метил-хлорацетанилид</u>	
$\varphi_x = \varepsilon_x$	$12,4 \pm 3,4$
$\varphi_x = s(\nu_1, \nu_2)$	$21,1 \pm 5,8$
<u>3-Хлор-хлорацетанилид</u>	
$\varphi_x = \varepsilon_x$	$13,1 \pm 2,4$
$\varphi_x = s(\nu_1, \nu_2)$	20 ± 15

*) Приведен доверительный интервал для $P=0,95$. Значения активности воды в водных растворах серной кислоты взяты из работы²⁹.

$$K_{\text{HSO}_4^-} = \frac{[\text{B} \dots \text{H}^+ \text{nH}_2\text{O}][\text{HSO}_4^-]}{[\text{BH}^+ \cdot \text{HSO}_4^- \text{mH}_2\text{O}] a_{\text{H}_2\text{O}}^{n-m}} = I \frac{[\text{HSO}_4^-]}{a_{\text{H}_2\text{O}}^{n-m}} \quad (12)$$

Если протонизованная форма образуется по (II), то следует ожидать линейной зависимости в координатах $\log \{I [\text{HSO}_4^-]\}$ и $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$. Из рис. 12, 13, 14 видно, что это требование в общих чертах выполняется для всех трех исследуемых анилидов. В табл. 9 приведены значения соответствующих наклонов $n-m = d \log \{I [\text{HSO}_4^-]\} / d \log a_{\text{H}_2\text{O}}$. Из этих данных следует, что в общем схема (II) не применима для описания равновесной протонизации исследуемых анилидов, так как $n-m = d \log \{I [\text{HSO}_4^-]\} / d \log a_{\text{H}_2\text{O}} < 1$. Исключением, может

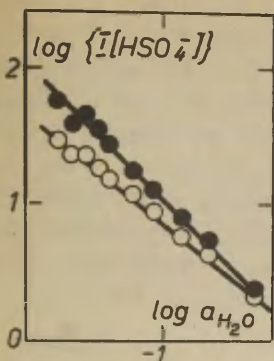


Рис. 12.

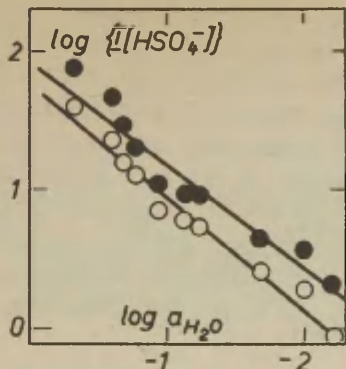


Рис. 13.

Рис. 12. Зависимость $\log\{I[HSO_4^-]\}$ от $\log a_{H_2O}$ для хлор-ацетанилида.

● - при вычислении значений I принималось

$$\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$$

○ - при вычислении значений I принималось

$$\varphi_x = \epsilon_\lambda$$

Рис. 13. Зависимость $\log\{I[HSO_4^-]\}$ от $\log a_{H_2O}$ для 3-метил-хлор-ацетанилида.

● - при вычислении значений I принималось

$$\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$$

○ - при вычислении значений I принималось

$$\varphi_x = \epsilon_\lambda$$

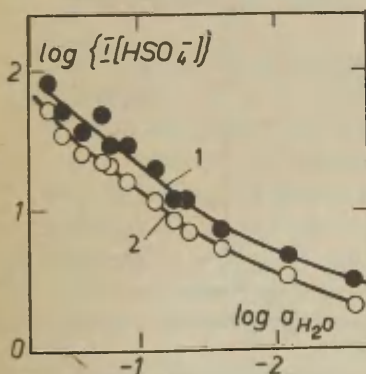


Рис. 14

Зависимость $\log\{I[HSO_4^-]\}$ от $\log a_{H_2O}$ для 3-хлор-ацетанилида.

● - при вычислении значений I принималось

$$\varphi_x = S(\nu_1, \nu_2)$$

○ - при вычислении значений I принималось

$$\varphi_x = \epsilon_\lambda$$

быть, является лишь хлорацетанилид, и то только при условии, что его индикаторное отношение (I), вычисленное по интегральным интенсивностям поглощения ($\varphi = s(\nu_1, \nu_2)$ в (4)), точнее описывает равновесную протонизацию, чем соответствующие значения I, полученные исходя из молярных коэффициентов погашения ($\varphi = \epsilon_\lambda$ в (4)). В таком случае, принимая $n-m=1,00$ получим $K_{\text{HSO}_4^-} = 106 \pm 8$ (при доверительной вероятности $P=0,95$). Следует отметить, что это значение $K_{\text{HSO}_4^-}$ позволяет удовлетворительно описывать экспериментальную зависимость значений $s(\nu_1, \nu_2)$ от состава среды (см. рис. 4):

Таблица 9

Регрессионные коэффициенты
 $d \log \{I[\text{HSO}_4^-]\} / d \log a_{\text{H}_2\text{O}}$

Исследуемое основание и значение параметра φ_x	$\frac{d \log \{I[\text{HSO}_4^-]\}}{d \log a_{\text{H}_2\text{O}}}$ *
<u>Хлорацетанилид</u> от 38,7 до 74,2% H_2SO_4 $\varphi_x = \epsilon_\lambda$ $\varphi_x = s(\nu_1, \nu_2)$	 0,79 \pm 0,05 0,98 \pm 0,08
<u>3-Метил-хлорацетанилид</u> от 44,2 до 79,3% H_2SO_4 $\varphi_x = \epsilon_\lambda$ $\varphi_x = s(\nu_1, \nu_2)$	 0,78 \pm 0,18 0,81 \pm 0,12
<u>3-Хлор-хлорацетанилид</u> от 44,1 до 73,2% H_2SO_4 $\varphi_x = \epsilon_\lambda$ $\varphi_x = s(\nu_1, \nu_2)$	 0,75 \pm 0,07 0,77 \pm 0,15

*у регрессионных коэффициентов приведен доверительный интервал для $P=0,95$.

Приведен также интервал концентрации серной кислоты, использованный при вычислении регрессионных коэффициентов.

$$\varphi = \frac{\varphi_{\text{В}^{\text{K}}\text{HSO}_4^- a_{\text{H}_2\text{O}} [\text{HSO}_4^-]^{-1} + \varphi_{\text{ВН}^+}}{K_{\text{HSO}_4^-} a_{\text{H}_2\text{O}} [\text{HSO}_4^-]^{-1} + 1} \quad (13)$$

Несмотря на это, более вероятно, что сделанное выше допущение о большей точности I с $\varphi = S(\nu_1, \nu_2)$ не соответствует действительности и, следовательно, схему (II) можно отвергнуть для всех трех исследованных анилидов.

Авторы выражают свою глубокую благодарность В. Пальму за обсуждение результатов этой работы и Э.Кюллику за выполнение элементарных анализов объектов исследования.

Л и т е р а т у р а

1. E.M.Arnett in Progress in physical organic chemistry Ed. S.G.Cohen, A.Streitwieser Jr., R.W.Taft, Interscience Publishers, J.Wiley and Sons N.Y., London, 1, 223(1963).
2. D.D.Perrin, Dissociation constants of organic bases in aqueous solution London, Butterworths (1965).
3. М.И.Винник, И.М.Медвецкая, Л.Р.Андреева, А.Е.Тигр, Ж. физ химии, 41, 252 (1967).
4. М.И.Винник, И.М.Медвецкая, Ж.физ. химии, 41, 1775(1967).
5. И.М.Медвецкая, М.И.Винник, Ж. физ. химии, 43, 630(1969).
6. И.М.Медвецкая, М.И.Винник, Ж. физ. химии, 43, 2067(1969)
7. И.М.Медвецкая, М.И.Винник, Ж. физ. химии, 43, 2292 (1969).
8. E.Votoček, J.Burda, Ber., 48, 1002.
9. C.O.Cech, Ber., 10, 1376.
10. Th.Zincke, O.Kegel, Ber., 23, 243.
11. O.Dineroth, Ber., 35, 4052.
12. H.v.Krannichfeldt, Ber., 46, 4021.
13. W.A.Jacobs, M.Heidelberger, Am. Soc., 39, 1441.
14. E.Aberhalden, H.Brockmann, Fermentforschung 10, 164. (1928).

15. J.V.Braun, W.Rudolph, Ber., 64, 2471 (1931).
16. W.A.Jacobs, M.Heidelberger, J.biol. Chem. 21, 108.
17. J.Beckurts, H.Frerichs, Archiv der Pharmazie 253, 244.
18. А.К.Бабко, И.В.Пятницкий, Количественный анализ, Изд. хим. лит. Москва 1956, стр. 491.
19. М.Э.-Э.Тамме, Ю.Л.Халдна, Этот сборник, 8, вып. I(27), 247, (1971).
20. М.Э.-Э.Тамме, Х.И.Куура, Ю.Л.Халдна, Этот сборник, 7, вып.3(25), 834, (1970).
21. Губен-Вейль, Методы органической химии, 2, ГХИ, Москва, (1963).
22. C.Holstead, A.H.Lamberton, P.A.H.Wyatt, J. Chem. Soc., 3341, (1953).
23. T.R.Rubin, W.F.Giaque, J. Am. Chem. Soc., 74, 800, (1952).
24. Ю.Л.Халдна, Известия высш. учебных заведений СССР. Хим. и хим. технол. 9, 214, (1966).
25. М.И.Винник, Успехи химии, 35, 1922, (1966).
26. K.Yates, J.B.Stevens, A.R.Katritzky, Can. J. Chem. 42, 1957, (1964).
27. C.D.Johnson, A.R.Katritzky, Naem Shakir, J. Chem. Soc. (B), 1235, (1967).
28. Е.И.Пустыльник, Статистические методы анализа и обработки наблюдений, "Наука", Москва, (1968).
29. W.F.Giaque, E.W.Hornung, J.E.Kunzler, T.R.Rubin, J. Am. Chem.Soc., 82, 62, (1960).
30. Ю.Л.Халдна, Этот сборник, 5, 489, (1968).
31. Ю.Л.Халдна, Этот сборник, I, 184 (1964).
32. V.A.Palm, U.L.Haldna, A.J.Talvik, The Chemistry of the Carbonyl Group, Edited by S.Pattai, Interscience Publishers, London, N.Y. Sydney, 430, (1966).

Basicity of Monochloroacetanilide
and Its 3-Methyl - and 3-Chloro-Derivatives

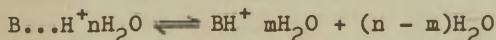
M. Tamme, U. Haldna, H. Kuura

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

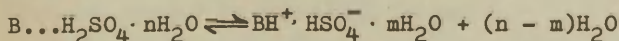
Received October 26, 1971

S u m m a r y

The protonation of monochloroacetanilide and its 3-methyl - and 3-chloroderivatives in sulphuric acid-water mixtures have been studied. The methods used were spectrophotometry and cryoscopy in H_2SO_4 monohydrate. There is a linear relationship between $\log [B] / [BH^+] = \log I$ and the H_0 acidity function, but the slopes $d \log I / dH_0$ vary in the range of $0,35 + 0,45$ (see Table 7 in the Russian text). If instead $H_0 H_A$ is used, then $d(\log I) / dH_A = 0,71 + 0,86$ (see Table 7). Consequently, the extinction coefficients of the bases studied do not follow a sigmoid dependence on the H_0 (or H_A) acidity function. The results obtained can be explained by assuming that the concentration of the protonated form ($BH^+ \cdot mH_2O$ or $BH^+ \cdot HSO_4^- \cdot mH_2O$) of the bases studied (B) is governed by the equilibria



or



with $n - m = 1$ (in both cases).

The equilibrium constants for the reaction have been calculated (see Table 8).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ГРИНЬЯРА

IX. Смеси этилового эфира с н-гептаном и дихлорметаном

Ю. Коппель, Я. Лойт, М. Луук, А. Туулметс

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

Поступило 10 ноября 1971 г.

Скорость реакций этил- и пропилмагнийбромидов с пинаколином, при постоянстве интенсивности специфической сольватации определяется полярностью среды. Чувствительность константы скорости реакции этилмагнийбромида с пинаколином к изменению полярности среды возрастает с ростом концентрации реактива Гриньяра. Относительный выход реакции присоединения этилмагнийбромида к пинаколину повышается с увеличением диэлектрической постоянной среды и с ростом концентрации реактива Гриньяра. Состав продуктов реакции дипропилмагния с пинаколином не зависит от полярности среды.

Исследованием кинетики реакции дипропилмагния с пинаколином в смесях н-гептана с электронодонорными растворителями, в том числе и с этиловым эфиром, было установлено сильное влияние полярности среды^{*} на изучаемую реакцию¹.

Представляет определенный интерес изучить влияние полярности среды на протекание реакции реактива Гриньяра с кетоном. Кроме того, совсем нет прямых экспериментальных данных о том, как влияет полярность среды на относительные выходы присоединения, восстановления и енолизации при вза-

*Под полярностью среды мы понимаем свойство растворителя, определяемое его диэлектрической постоянной.

взаимодействии магнийорганических соединений с кетоном.

С другой стороны, предложена схема механизма реакции Гриньяра с кетонами^{2,3}, включающая две параллельные пути реакции реактива Гриньяра: а) реакцию кетона с симметричным магнийорганическим соединением (R_2Mg), и б) координацию кетона с магнийгалойдом с последующей реакцией образованного комплекса ($>C=O \cdot MgX_2$) с реакционноспособными частицами. Естественно предполагать, что упомянутые пути реакции по отдельности могут дать продукты разного состава, т. е. относительные выходы продуктов присоединения, восстановления и енолизации могут быть у них разные. В то же время чувствительности скоростей протекания реакции по этим путям к изменению полярности среды могут оказаться также разными. Если это так, то должна наблюдаться зависимость соотношения выходов продуктов реакции от полярности среды, а также от концентрации реактива Гриньяра, поскольку относительные вклады упомянутых путей в суммарной реакции зависят также от концентрации реактива Гриньяра^{3,4}. Далее, чувствительность всей реакции в целом к полярности среды должна в таком случае обнаружить некоторую зависимость от концентрации реактива Гриньяра.

Для проверки этих предположений и для получения дополнительных данных о роли полярности среды в реакции Гриньяра нами изучены взаимодействие этилмагнийбромида, *n*-пропилмагнийбромида и дипропилмагния с пинаколином при разных полярностях среды. Варьирование полярности среды без изменения специфической сольватации составных частей реактива Гриньяра было достигнуто применением в качестве растворителя бинарных смесей этилового эфира с несольватирующими *n*-гептаном и дихлорметаном.

Экспериментальная часть

Этил- и пропилмагнийбромиды готовились обычным способом в этиловом эфире. Дипропилмагний был получен из пропилмагнийбромида осаждением бромистого магния при помощи диоксана. Растворы реагентов в смешанных растворителях при-

готовлялись из определенного количества раствора в этиловом эфире, добавляя рассчитанное (по весу) количество второго компонента (ср.¹)

Кинетика реакции изучалась в псевдомономолекулярных условиях при 20°C по выделению тепла в ходе реакции, согласно методике, описанной ранее². Результаты измерений приведены в таблицах 1 и 2.

Для определения выходов продуктов реакции, к пробе соответствующего раствора, при температуре 20°C и хорошем перемешивании, добавлялась взвешенная порция пинаколина. Через 15 мин. реакционная смесь разлагалась небольшой порцией воды (как в⁵) и раствор анализировался методом ГЖХ ("Хром-2", полиэтиленгликоль марки ИОМ на К-2). Результаты экспериментов в таблице 3, определенные методом внутренней нормализации, даны как средние двух параллельных опытов. За выход реакции присоединения принята сумма выходов третичного спирта и соответствующего продукта дегидратации. Воспроизводимость результатов $\pm 2\%$ ед.

Таблица I

Кинетика реакции *n*-пропилмагнийбромида с пинаколином в смесях этилового эфира с несольватирующими растворителями

Добавка в мольных долях	Конц. PrMgBr	к сек ⁻¹
0,59 и C ₇ H ₁₆	0,205	0,282
	0,205	0,280
	0,205	0,289
	0,172	0,0660
	0,172	0,0634
0,56 CH ₂ Cl ₂	0,225	0,0199
	0,234	0,0193
0,60 CH ₂ Cl ₂	0,210	0,0218
	0,192	0,0156

Таблица 2

Кинетика реакции этилмагнийбромида с пинаколином в смесях этилового эфира с несольватирующими растворителями

Конц. EtMgBr ^{а)}	Добавка в vol. %	к сек ⁻¹	Конц. EtMgBr ^{а)}	Добавка в vol. %	к сек ⁻¹
Смеси с n-C ₇ H ₁₆			0,43I	18,4	0,084
0,124	0,0	0,048	0,428	42,0	0,179
0,122	12,0	0,053	0,450	0,0	0,109
0,121	31,8	0,072	0,451	12,0	0,136
0,120	39,8	0,086	0,441	33,1	0,208
0,158	0,0	0,060	смеси с CH ₂ Cl ₂		
0,156	11,2	0,062	0,243	0,0	0,053
0,157	33,5	0,100	0,246	7,4	0,042
0,208	0,0	0,052	0,239	16,0	0,037
0,205	18,6	0,076	0,241	26,2	0,031
0,206	32,6	0,085	0,508	0,0	0,095
0,207	46,2	0,127	0,507	10,5	0,061
0,432	0,0	0,075	0,504	22,9	0,055
0,430	10,2	0,080	0,507	40,6	0,039

^{а)} соотношение (Br)/(R) = 1,02 ± 0,01

Таблица 3

Выход продуктов реакций с пинаколином

№ эксл.	Реагент	Конц. M	Добавка n-C ₇ H ₁₆ vol. %	Выход реакций		
				Add.	Red.	Enol.
1	Pr ₂ Mg ^{а)}	0,21	—	47	20	33
2	EtMgBr ^{в)}	0,21	35	49	21	32
3		0,19	—	65	15	20
4		0,17	24	53	22	25
5		1,31	—	81	11	8

^{а)} (Pr₂Mg)/(кетон) = 9,5

^{в)} (EtMgBr)/(кетон) = 25

Обсуждение результатов

Для изучения роли неспецифической сольватации целесообразно изобразить результаты кинетического эксперимента в координатах $\lg k - (D - 1) / (2D + 1)$ (функция Кирквуда диэлектрической постоянной системы D)^{6,7}. Диэлектрические постоянные смесей вычислялись с предположением аддитивности по объемным долям компонентов⁸). Линейная зависимость логарифма константы скорости второго порядка реакции *n*-пропилмагнийбромида с пинаколином от функции Кирквуда (рис. I) в широком диапазоне изменения состава растворителя показывает, что в данном случае растворитель действует на реакцию главным образом через механизм неспецифической сольватации, т.е. своей полярностью. Следует отметить также, что в пределах данной вариации состава растворителя, положения равновесия Шленка и равновесий ассоциации останутся неизменными или же результаты их изменений взаимно компенсируются. Последнее, однако, менее вероятно.

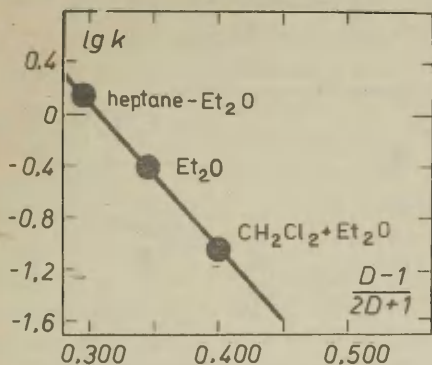


Рис. I. Зависимость константы скорости реакции пропилмагнийбромида с пинаколином от полярности среды.

Аналогичное заключение можно сделать и относительно реакции этилмагнийбромида с пинаколином, логарифмы констант скоростей которой в пределах точности эксперимента

* В расчетах применены значения $\delta_{Et_2O} = 4,33$ $D_{C_7H_{16}} = 1,92$
 $D_{CH_2Cl_2} = 8,93$.

линейно зависят от функции Кирквуда среды. Вычисленные на основании этого наклоны прямых, которые являются параметрами чувствительности реакции к изменению полярности среды, представлены в таблице 4. Эти данные, видимо, обнаруживают некоторую тенденцию роста параметра чувствительности с ростом концентрации реактива Гриньяра, что иллюстрируется также рис. 2.

Таблица 4

Чувствительность скорости реакции этилмагнийбромида с пинаколином к изменению полярности среды

EtMgBr	Параметр чувств. α	S %
0,12 ^a	-6,86±0,35	4,0
0,16 ^a	-7,83±1,42	14,0
0,21 ^a	-8,17±1,03	8,8
0,24 ^B	-7,02±0,56	4,0
0,43 ^a	-9,62±1,44	14,2
0,45 ^a	-9,24±0,40	11,5
0,51 ^B	-8,28±1,24	9,4

а) смеси Et₂O - C₇H₁₆

б) смеси Et₂O - CH₂Cl₂.

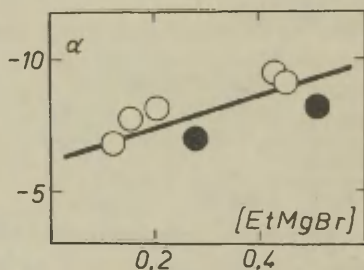


Рис. 2. Зависимость чувствительности скорости реакции этилмагнийбромида с пинаколином к изменению полярности среды (α) от концентрации реактива Гриньяра

○ - смеси Et₂O - C₇H₁₆

● - смеси Et₂O - CH₂Cl₂

Следует указать, однако, что значения параметров чувствительности в таблице 4 следует считать несколько заниженными, так как при расчете диэлектрических постоянных реакционных смесей не был учтен вклад этилмагнийбромида. Известно, что диэлектрическая постоянная эфирного раствора последнего с ростом его концентрации сильно растет⁹, однако не известно, до каких пределов можно в данном случае считать диэлектрическую постоянную смеси аддитивной и по растворенному веществу. Тем не менее, при введении некоторых поправок в диэлектрические постоянные смесей (ср.¹), линейная зависимость логарифма константы скорости реакции от функции Кирквуда в пределах точности эксперимента соблюдается, параметры чувствительности принимают более высокие значения и еще более заметно зависят от концентрации реактива Гриньяра.

Рассмотрим теперь данные о выходах продуктов реакций присоединения, восстановления и енолизации в разных условиях (таблица 3).

Результаты эксперимента 1 и 2 показывают, что соотношения скоростей параллельных реакций при взаимодействии ди-пропилмагния с пинаколином остаются практически неизменными при переходе от этилового эфира в его смесь с н-гептаном, хотя скорость реакции в целом при этом заметно возрастает¹. Из этого следует, что чувствительности этих реакций к изменению полярности среды одинаковы и, поскольку исходное состояние в этих реакциях одно и то же (комплекс кетона с диэтилмагнием), переходные состояния этих реакций имеют практически равные полярности. Такой вывод хорошо согласуется с представлением о циклических структурах их переходных состояний.

Отсюда следует также, что увеличение выходов реакций восстановления и енолизации за счет реакции присоединения, при переходе из чистого этилового эфира в его смесь с н-гептаном в опытах 3 и 4, можно в основном отнести к изменению относительных вкладов различных путей реакций (см. вводную часть настоящей статьи), поскольку и для реакции через комплекс кетона с галойдным магнием можно, по аналогии с предыдущим, принять полярности переходных состояний параллельных реак-

ций равными между собой.

Повышение концентрации этилмагнийбромида (опыты 3 и 5) вызывает заметный рост выхода продукта присоединения и одновременное понижение выходов восстановления и енолизации. На такой, с практической точки зрения важный факт было указано также в работе Амлена¹⁰.

Как общий вывод, можно заключить, что найденные в настоящей работе экспериментальные факты согласуются с предсказаниями теории, приведенными в вводной части этой статьи. Более подробное обсуждение вопросов механизма исследуемой реакции будет предметом отдельного сообщения.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Коппель, А.Туулметс, этот журнал, 7, 911 (1970).
2. Ю.Коппель, Л.Маргна, А.Туулметс, этот журнал, 5, 1041 (1968).
3. А.Туулметс, Тезисы докладов У Международного конгресса по металлоорганической химии, т.1, стр.232, М. 1971.
4. Я.Лойт, М.Луук, А.Туулметс, этот журнал, 8, 237 (1971).
5. А.Туулметс, этот журнал, 1, вып. 1, 196 (1964).
6. J.G.Kirkwood, J. Chem. Phys., 2, 351 (1934).
7. Э.Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. Мир, М. 1968, Гл. III.
8. А.Вайсбергер и др., Органические растворители, И.Л., М. 1958.
9. R.E.Dessy, R.M.Jones, J.Org.Chem., 24, 1685 (1959).
10. R.Namelin, Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, 915.

Effect of Solvents on Grignard Reaction. IX. Mix -
tures of Ethyl Ether with n-Heptane and Dichloro -
methane

J.Koppel, J.Loit, M.Luuk, A.Tuulmets

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

Received November 10, 1971

S u m m a r y

The kinetics of the reaction of ethyl- and n-pro -
pylmagnesium bromides with pinacolone at 20°C have been
investigated under the pseudo-first-order conditions in
the binary mixtures of ethyl ether with n-heptane and
dichloromethane (see Tables 1 and 2 in the Russian text).
The yields of the products of the reactions of ethylmag -
nesium bromide and dipropylmagnesium with pinacolone have
been investigated under the same conditions in the same
media (see Table 3).

The variation of the medium polarity (i.e. the di -
electric constant of the reaction mixture) at invariant
specific solvation of reacting particles has been carried
out by adding calculated amounts of nonsolvating heptane
or dichloromethane to Grignard reagent in ethyl ether.

The linear plots of $\log k$ vs. the Kirkwood function
of the reaction medium have been obtained for the reac -
tions of pinacolone with propylmagnesium bromide (see
Fig.1) and ethylmagnesiumbromide. The slopes for the lat -
ter (see Table 4) have been found to increase with the
increasing concentration of the Grignard reagent (see
Fig.2).

The ratio of the products yielded by the reaction of
dipropylmagnesium with pinacolone does not seem to be de -
pendent on the medium polarity (see Table 3, exps. 1 and
2). Consequently, the rates of the parallel reactions
leading to these products are of the same susceptibility
to the medium polarity and therefore their transition

states must be of the same polarity. ~~The~~ relative rate of the addition in the reaction of ethylmagnesium bromide with pinacolone grows with increases in the medium polarity or in the concentration of the Grignard reagent (see Table 3, exps. 3,4,5).

All the observations attained are in good agreement with the predictions based on the reaction mechanism proposed earlier^{2,3,4}

УТОЧНЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ H_M
 ДЛЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм

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

Поступило 17 ноября 1971 г.

Измерены УФ-спектры поглощения I-хлоразулена, I,3-дихлоразулена и I-цианазулена в водных растворах серной кислоты. Индикаторное отношение I перечисленных индикаторов вычислялось как по молярному коэффициенту погашения так и по интегральной интенсивности поглощения. Показано, что наиболее надежным следует считать значения I, вычисленные по первому методу. Определялись новые значения функции кислотности H_M для водных растворов, содержащих от 30 до 80% H_2SO_4 по массе.

Исследование равновесной протонизации азуленов представляет значительный теоретический интерес, поскольку при протонизации азуленов эффекты специфической сольватации, по-видимому, отсутствуют^{1,2}.

В работах^{3,4,5} сообщалось об исследовании протонизации азулена и некоторых его производных в водных растворах серной и хлорной кислот. На основе полученных данных была построена функция кислотности H_M для этих сред. В основном те же индикаторы использовались М.Т.Ригеном для построения функции кислотности H_C^6 . Значения функции кислотности H_M и H_C для водных растворов хлорной кислоты практически совпадают. Для водных растворов серной кислоты, начиная от 35% H_2SO_4 до 80% H_2SO_4 значения H_M и H_C заметно отличаются друг от друга. Для определения значений H_M в указанном промежутке

концентраций серной кислоты нами были использованы индикаторы I-хлоразулен, I,3-дихлоразулен и I-цианазулен, а в работе Ригена⁶ — I-хлоразулен, I,I-ди-п-анизилэтилен, I,3,5-триметоксибензол, I-п-анизил-I-фенилэтилен и I-цианазулен. Значения pK_a , определенные нами для I-хлоразулена, I,3-дихлоразулена и I-цианазулена в водных растворах серной кислоты^{3,4} отличаются от соответствующих значений, определенных нами для водных растворов хлорной кислоты⁵ на 0,65, 0,51 и 1,75 единиц pK_a соответственно. Кроме того, значения pK_a I-цианазулена в водной серной кислоте, опубликованные Ригеном⁶ и нами^{3,4} существенно различаются (1,9 единиц pK_a , см. табл. 7).

Эти обстоятельства побудили нас к экспериментальной проверке полученных нами ранее^{3,4} данных о протонизации перечисленных выше азуленов в водной серной кислоте.

Экспериментальная часть.

Обработка экспериментальных данных.

Литературные ссылки на методы синтеза, очистка и физические константы использованных реактивов приведены в работе³. Использовалась серная кислота марки "х.ч." и дважды дистиллированная вода. УФ-спектры снимались на спектрофотометре EPS-3T фирмы "Hitachi". Толщина слоя раствора была в случае I-хлоразулена и I-цианазулена 5 см, в случае I,3-дихлоразулена 10 см. Температура измерений $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ (в случае I,3-дихлоразулена $21-23^\circ\text{C}$). Для приготовления растворов соответствующих индикаторов в водной серной кислоте использовались их стандартные растворы в этаноле. В приготовленных для снятия спектра растворах содержание этанола было в пределах 0,15-0,5% (по объему). У всех изучаемых индикаторов было обнаружено изменение спектра поглощения во времени. Следует отметить, что ранее это явление было нами отмечено (в системе вода-серная кислота) только в случае I,3-дихлоразулена⁴ (в системе вода-хлорная кислота было обнаружено непостоянство спектров поглощения во-времени для I-хлоразулена, I,3-дихлоразулена и I-цианазулена⁵).

В связи с этим, значения молярного коэффициента погашения всех использованных индикаторов в настоящей работе вычислялись исходя из значений оптической плотности (D) в начальный период реакции, линейно экстраполированных к моменту приготовления раствора. Соответствующий пример (в случае I-цианазулена) приведен на рис. I.

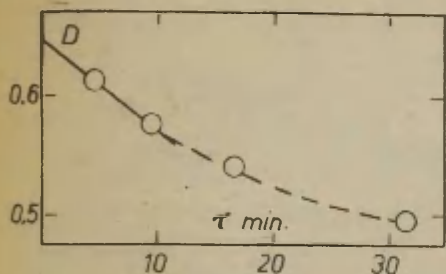


Рис. I.

Экстраполяция оптической плотности (D) раствора к моменту его приготовления ($4,27 \cdot 10^{-6} M$ раствор I-цианазулена в 65,69% H_2SO_4 при 296 нм).

Полученные спектры поглощения индикаторов для разных концентраций H_2SO_4 (см. рис. 2, 3 и 4) использовались для вычисления соответствующих значений индикаторного отношения ($I = \frac{[MH^+]}{[M]}$):

$$I = \frac{\epsilon_M - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_{MH^+}} \quad (1)$$

где ϵ_M и ϵ_{MH^+} — значения молярного коэффициента непротонизованной (M) и протонизованной (MH^+) форм индикатора соответственно, ϵ — значение молярного коэффициента погашения смеси M и MH^+ форм индикатора.

Индикаторное отношение I (1) вычислялось для каждого индикатора в двух-трех разных максимумах поглощения. Соответствующие длины волны приведены в табл. I (см. также рис. 2, 3 и 4). При указанных длинах волн (табл. I) строились зависимости ϵ_λ от % H_2SO_4 (см. рис. 5, 6, 7 и 8) для определения численных значений ϵ_M и ϵ_{MH^+} , входящих в (1). Найденные таким путем значения ϵ_M и ϵ_{MH^+} приведены в табл. 2, 3 и 4. Эти значения ϵ_M и ϵ_{MH^+} из табл. 2, 3 и 4 использовались для вычисления индикаторного отно-

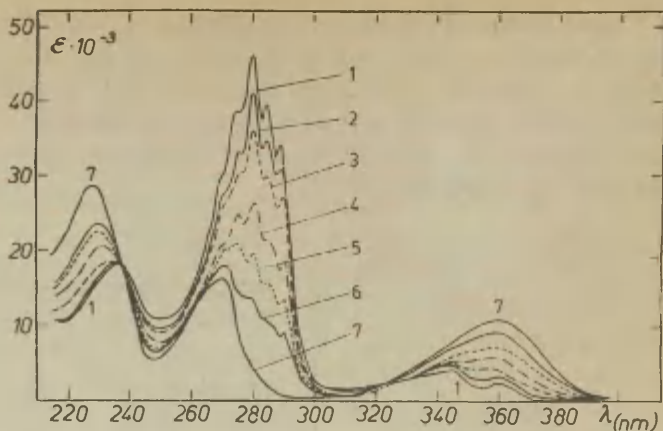


Рис. 2. Спектры поглощения I-хлоразулена в системе вода-серная кислота: 1 - H_2O ; 2 - 29,80% H_2SO_4 ; 3 - 33,43% H_2SO_4 ; 4 - 36,68% H_2SO_4 ; 5 - 38,81% H_2SO_4 ; 6 - 40,63% H_2SO_4 ; 7 - 65,17% H_2SO_4 ;

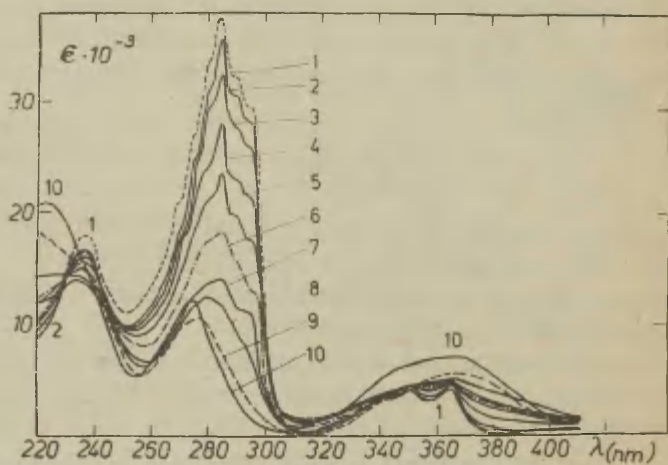


Рис. 3. Спектры поглощения I,3-дихлоразулена в системе вода-серная кислота: 1 - H_2O ; 2 - 42,02% H_2SO_4 ; 3 - 48,39% H_2SO_4 ; 4 - 52,02% H_2SO_4 ; 5 - 54,48% H_2SO_4 ; 6 - 56,02% H_2SO_4 ; 7 - 57,98% H_2SO_4 ; 8 - 60,13% H_2SO_4 ; 9 - 69,13% H_2SO_4 ; 10 - 97,41% H_2SO_4 .

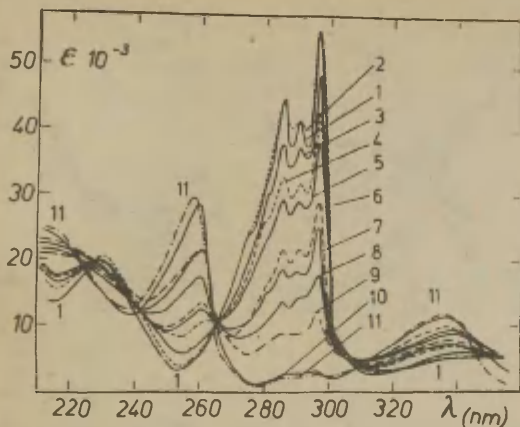


Рис.4. Спектры поглощения I-цианазулена в системе вода-серная кислота: 1 - H₂O; 2 - 45,05% H₂SO₄; 3 - 60,80% H₂SO₄; 4 - 62,76% H₂SO₄; 5 - 64,04% H₂SO₄; 6 - 65,69% H₂SO₄; 7 - 66,53% H₂SO₄; 8 - 67,0% H₂SO₄; 9 - 68,8% H₂SO₄; 10 - 80,1% H₂SO₄; 11 - 96,7% H₂SO₄.

шения I (1) в зависимости от состава среды и от длины волны (см. табл. 2, 3 и 4). Если при протонизации основания в его спектре поглощения, наряду с изменением значения ϵ , наблюдается также смещение максимума поглощения (см. например рис. 2, где коротковолновый максимум смещается вдоль оси λ по мере роста концентрации кислоты), то при вычислении индикаторного отношения, вместо ϵ_M , ϵ_{MH^+} и ϵ , необходимо пользоваться соответствующими интегральными интенсивностями (S_M , S_{MH^+} и S) рассматриваемых полос поглощения^{9, 10}:

$$I = \frac{S_M - S}{S - S_{MH^+}} \quad (2)$$

Однако из-за перекрытия полос поглощения в УФ-спектрах редко удается вычислить величину $\int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon d\nu$ для отдельной полосы поглощения^{9, 10}. Это относится и к спектрам поглоще-

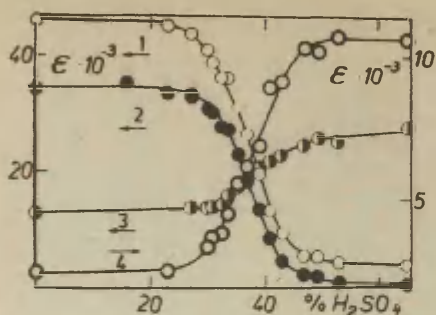


Рис. 5.

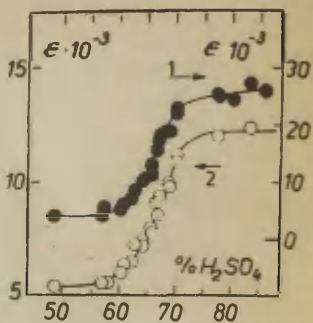


Рис. 7.

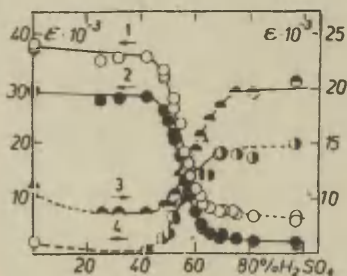


Рис. 6.

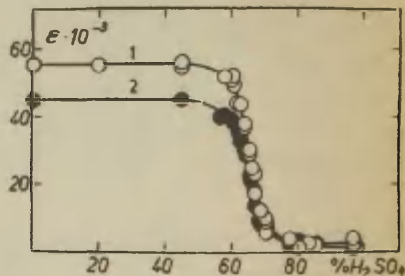


Рис. 8.

Рис. 5, 6, 7 и 8. Зависимости ϵ_{λ} от $\% \text{H}_2\text{SO}_4$ для изученных производных азулена. (Направление стрелка на рисунках указывает шкалу отчета ϵ).

Рис. 5. 1-хлоразулен: 1 - λ 280 нм, 2 - λ 290 нм, 3 - λ 225 нм, 4 - λ 360 нм.

Рис. 6. 1,3-дихлоразулен: 1 - λ 285 нм, 2 - λ 295 нм, 3 - λ 220 нм, 4 - λ 380 нм (левая шкала деленная на 4).

Рис. 7. 1-цианазулен: 1 - λ 255 нм, 2 - λ 338 нм.

Рис. 8. 1-цианазулен: 1 - λ 296 нм, 2 - λ 285 нм.

Таблица I

Длины волн и участки спектра, использованные для
вычисления индикаторного отношения

Индикатор	Длины волн или участки спектра (нм)
<u>Индикаторное отношение согласно (1)</u>	
I-хлоразулен	225 (1. максимум)
	280 (2. максимум)
	290 (2. максимум)
	360 (3. максимум)
I,3-дихлоразулен	220 (1. максимум)
	285 (2. максимум)
	295 (2. максимум)
	380 (3. максимум)
I-цианазулен	255 (1. максимум)
	285 (2. максимум)
	296 (2. максимум)
	338 (3. максимум)
<u>Индикаторное отношение согласно (2)</u>	
I-хлоразулен	215+237 (1. группа полос)
	237+320 (2. группа полос)
	320+390 (3. группа полос)
I,3-дихлоразулен	235+310 (2. группа полос)
I-цианазулен	240+265 (1. группа полос)
	265+310 (2. группа полос)

Таблица 2

Значения индикаторного отношения (I)
I-хлоразулена в водных растворах H_2SO_4 в зависимости от длины волны (λ)

% H_2SO_4 по массе	I вычислено согласно (1)					I вычислено согласно (2)			
	$\lambda=280nm$ (1)	$\lambda=290nm$ (2)	$\lambda=360nm$ (3)	Среднее* ^{*)} из (1), (2) и (3) (4)	$\lambda=225nm$ (5)	λ от 237 до 320nm (6)	λ от 320 до 390nm (7)	Среднее* ^{*)} из (6) и (7) (8)	λ от 215 до 237nm (9)
29,80	0,136	0,112	0,115	0,121 [±] 0,022	0,068	0,172	0,166	0,169 [±] 0,019	0,096**
30,56	0,211	0,151	0,170	0,180 [±] 0,047	0,076	0,256	0,250	0,253 [±] 0,019	0,117**
32,18	0,304	0,281	0,190	0,258 [±] 0,102	0,112	0,366	0,214	0,290 [±] 0,480	0,172**
33,43	0,308	0,266	0,318	0,297 [±] 0,047	0,254	0,380	0,374	0,377 [±] 0,019	0,234
35,11	0,544	0,507	0,590	0,547 [±] 0,070	0,422	0,535	0,730	0,633 [±] 0,616	0,396
36,68	0,870	0,850	0,800	0,840 [±] 0,061	0,555	0,997	0,845	0,921 [±] 0,480	0,566
38,81	1,67	1,61	1,27	1,52 [±] 0,36	1,11	1,83	1,61	1,72 [±] 0,69	1,04
40,63	3,51	3,10	3,04	3,22 [±] 0,43	1,46	3,71	4,61	4,16 [±] 2,84	1,33
42,86	6,40	6,96	4,19	5,85 [±] 2,47	1,95	14,1	2,73	8,41 [±] 35,9	1,58
46,62	20,1	17,3	26,1	21,2 [±] 7,6	3,87	30,9	9,93**	20,4 [±] 66,2	3,51
49,23	20,5	19,2	-	19,9 [±] 4,1	7,02	20,5	20,9**	20,7 [±] 1,3	7,27
52,87	59,6	46,6	-	53,1 [±] 41	5,45	32,7	35,7	34,2 [±] 9,5	13,42**
$\epsilon_m(S_m)$	46200	34200	2570	—	12800	$195,1 \cdot 10^6$	$12,1 \cdot 10^6$	—	$58 \cdot 10^6$
$\epsilon_{min}(S_{min})$	3680	370	10660	—	27650	$69,6 \cdot 10^6$	$34,1 \cdot 10^6$	—	$106 \cdot 10^6$

^{)} при среднего значения I приведен доверительный интервал для $P=0,95$.

**^{*)} значение I вычислено по интерполированному значению ϵ (или S), так как экспериментальная точка заметно отклоняется от эмпирической кривой, описывающей зависимость ϵ (или S) от состава среды.

Таблица 3

Значения индикаторного отношения (I)
 I,3-дихлоразулена в водных растворах H_2SO_4 в зависимости от длины волны (λ)

% H_2SO_4 по массе	I согласно (I)				I согласно (2)	
	$\lambda = 285$ нм (1)	$\lambda = 295$ нм (2)	$\lambda = 380$ нм (3)	Среднее* ^{*)} из (1), (2) и (3) (4)	$\lambda = 220$ нм (5)	λ от 235 до 310 нм (6)
48,39	0,163	0,131	0,113	0,136 \pm 0,043	0,067	0,130
50,04	0,252	0,230	0,157	0,213 \pm 0,084	0,076	0,252
52,02	0,402	0,398	0,460	0,420 \pm 0,058	0,162	0,688
52,20	0,533	0,457	0,437	0,476 \pm 0,085	0,201	0,505
54,48	0,795	0,750	0,956	0,834 \pm 0,183	0,460	0,725
56,02	1,66	1,44	0,992	1,34 \pm 0,64	0,542	1,58
57,44	2,25	1,52	1,78	1,85 \pm 0,62	0,656	2,32
57,98	3,37	2,01	2,00**	2,46 \pm 1,33	0,734**	4,31
60,13	5,65	4,27	3,29	4,40 \pm 2,00	1,096	5,60
61,89	8,44	8,22	4,00**	6,89 \pm 4,22	1,78	10,80
62,64	16,7	11,4	5,16**	11,1 \pm 9,7	2,00**	41,2
65,26	27,7	21,2	8,00	19,0 \pm 16,9	7,56	100
ϵ_M (5M)	36500	29000	200	—	8500	$18,0 \cdot 10^6$
ϵ_{MH} (5MH)	7200	2200	4700	—	19600	$76,0 \cdot 10^6$

^{)} при среднего значения I приведен доверительный интервал для $P=0,95$.

**^{*)} Значение I вычислено по интерполированному значению ϵ , так как экспериментальная точка заметно отклоняется от эмпирической кривой, описывающей зависимость ϵ от состава среды.

Таблица 4

Значение индикаторного отношения (I)
I-цианазулена в водных растворах H_2SO_4 в зависимости от длины волны (λ)

% H_2SO_4 по массе	I согласно (I)					I согласно (2)		
	$\lambda = 255\text{нм}$ (1)	$\lambda = 285\text{нм}$ (2)	$\lambda = 296\text{нм}$ (3)	$\lambda = 338\text{нм}$ (4)	среднее* из (1), (2), (3) и (4) (5)	λ от 240 до 265нм (6)	λ от 265 до 310нм (7)	среднее* из (6) и (7) (8)
60,32	0,057	0,152	0,134	0,102	0,111 \pm 0,060	0,107	0,099	0,103 \pm 0,025
60,78	0,106	0,187	0,152	0,168	0,153 \pm 0,055	0,178	0,102	0,140 \pm 0,240
62,26	0,162	0,278	0,288	0,190	0,228 \pm 0,100	0,253	0,169	0,211 \pm 0,265
62,76	0,262	0,391	0,304	0,360	0,329 \pm 0,091	0,391	0,261	0,326 \pm 0,410
64,04	0,392	0,553	0,476	0,407	0,457 \pm 0,117	0,481	0,413	0,447 \pm 0,215
64,24	0,405	0,599	0,502	0,356	0,465 \pm 0,171	0,465	0,454	0,459 \pm 0,035
65,64	0,682	1,07	0,921	0,577	0,813 \pm 0,356	0,853	0,806	0,829 \pm 0,148
66,53	1,06	1,57	1,32	1,17	1,28 \pm 0,35	1,12	1,15	1,14 \pm 0,09
66,84	1,49	1,51	1,51	1,10***	1,50 \pm 0,02	1,15**	1,26**	1,21 \pm 0,35
67,00	2,04	2,70	2,47	1,31	2,13 \pm 0,97	1,31**	1,34**	1,33 \pm 0,09
68,58	2,70***	4,66	4,28	1,93	3,4 \pm 2,1	2,75	2,92	2,84 \pm 0,54
68,83	3,02***	5,12	4,28	2,30***	3,7 \pm 2,0	3,77	3,08	3,42 \pm 2,18
70,07	4,41	6,01	6,24	5,31	5,5 \pm 1,3	4,94	3,68	4,31 \pm 3,98
70,11	6,08	6,40	6,10	5,33***	6,0 \pm 0,7	4,94**	3,74**	4,34 \pm 3,79
77,27	26,8	73,5	59,2	21,5	45,3 \pm 40,0	33,2	13,2	23,2 \pm 63,1
$E_{255}(S_{255})$	3800	45000	55700	5360	—	25,0 $\cdot 10^6$	150 $\cdot 10^6$	—
$E_{338}(S_{338})$	26000	1800	2170	12300	—	79,6 $\cdot 10^6$	10 $\cdot 10^6$	—

ж) при среднего значения I приведен доверительный интервал для $P=0,95$.

жж) значение I вычислено по интерполированному значению ξ или S , так как экспериментальная точка заметно отличается от эмпирической кривой, описывающей зависимость ξ (или S) от состава среды.

жжж) это значение не учитывалось при вычислениях среднего, так как оно не совместимо с остальными тремя значениями I^{II}

ния азуленов, использованных в настоящей работе. Поэтому интегральные интенсивности (в координатах $\xi - \nu$) вычислялись нами для относительно изолированных участков спектра¹⁰ (групп-полос), расположенных между двумя изобестическими точками (I-хлоразулен и I-цианазулен). В случае отсутствия четких изобестических точек (I,3-дихлоразулен) в качестве граничных точек выбирались длины волны, при которых наблюдались минимальные изменения ξ в зависимости от концентрации кислоты (приблизненное соблюдение изобестичности). Интегрирование проводилось методом трапеции, шаг по оси частот колебаний (ν) был в пределах 2,5 - 10 нм (в зависимости от формы спектра). Вычисления осуществлялись на ЭВМ "Найри-2". Для каждого индикатора вычислялись значения индикаторного отношения i (2) по интегральным интенсивностям поглощения на нескольких участках спектра (см. табл. 2,3,4); границы соответствующих участков приведены в табл. I (см. также рис. 2, 3 и 4). Для указанных спектральных участков вычерчивались зависимости интегральной интенсивности поглощения от концентрации серной кислоты (см. рис. 9, 10, II и I2). По этим зависимостям определялись входящие в (2) значения S_M и S_{MN+} (см. табл. 2, 3 и 4).

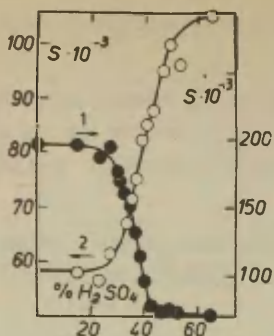


Рис. 9.

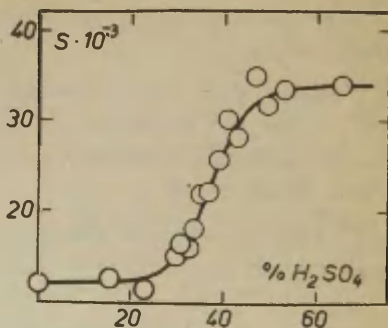


Рис. 10.

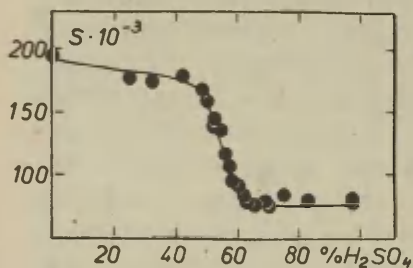


Рис. 11.

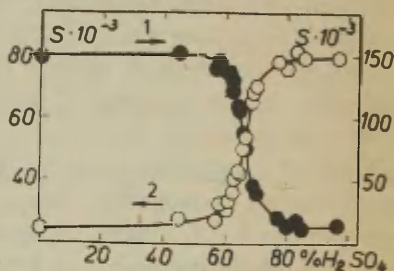


Рис. 12.

Рис. 9. 10. 11 и 12. Зависимости интегральной интенсивности поглощения (S) участков спектра изученных производных азулена от $\% \text{H}_2\text{SO}_4$ (Направление стрелка на рисунках указывает шкалу отчета S).

Рис. 9. I-хлоразулен: 1 - λ 237-320 нм, 2 - λ 215-237 нм.

Рис. 10. I-хлоразулен: 1 - λ 320-390 нм.

Рис. 11. 1,3-дихлоразулен: 1 - λ 235-310 нм.

Рис. 12. I-цианазулен: 1 - λ 265-310 нм, 2 - λ 240-265 нм.

Обсуждение результатов.

Азулены выгодно отличаются от остальных слабоосновных индикаторов тем, что их УФ-спектры состоят из 2-3 полос поглощения. Это обстоятельство может быть использовано в целях проверки взаимной согласованности значений индикаторного отношения (I), вычисленных из данных для разных полос поглощения (как при постоянной длине волны (I) так и по интегральным интенсивностям поглощения (2)). Такая процедура даст ценную информацию, позволяющую судить о точности спектрофотометрического определения значений индикаторного отношения. В том числе можно также оценить возможные отклонения в величине производной $d N_k / d N_1$ используемой для сравнения двух функции кислотности N_k и N_1 , основанных на разных структурных типах индикаторов.

Рассмотрим регрессий между значениями индикаторного отношения исследованных азуленов, измеренными с использованием разных участков спектра. Для этого вычислялись коэффициенты a и b регрессии

$$\log I_i = a \log I_j + b \quad (3)$$

где i и j индексы, обозначающие порядковые номера индикаторного способа расчета I (включая способы $\lambda = \text{const.}$ или $\Delta \lambda = \text{const.}$). В идеальном случае, когда зависимости значений индикаторного отношения от состава среды, вычисленные для разных участков спектра (при разных длинах волн) в точности совпадают, регрессионные коэффициенты имеют значения $a = 1$ и $b = 0$. Результаты обработки полученных данных согласно уравнению (3) приведены в табл. 5. Как видно, значения a и b не всегда равны единице и нулю соответственно. Этот результат заслуживает более детального рассмотрения.

I-Хлоразулен

Из табл. 5 видно, что значения I , вычисленные в максимумах второго и третьего полос поглощения (280-290 и 360 нм соответственно) практически совпадают. Этого нельзя сказать, если сопоставить значение I при 225 нм со

Таблица 5

Значения регрессионных коэффициентов a и b , полученные при обработке экспериментальных данных согласно уравнению (3)

	Способ расчета		a^*	b^*	коэфф. корреляции
	2	3			
I-хлораулен	при λ 290 нм	при λ 280 нм	$1,061 \pm 0,049$	$-0,034 \pm 0,027$	0,999
	при λ 360 нм	при λ 280 нм	$0,965 \pm 0,115$	$-0,087 \pm 0,065$	0,991
	при λ 225 нм	при λ 280 нм	$0,932 \pm 0,236$	$-0,305 \pm 0,131$	0,962
	при λ 225 нм	при λ 360 нм	$0,977 \pm 0,169$	$-0,219 \pm 0,096$	0,982
	интегральный $\Delta \lambda$ от 320 до 390 нм	интегральный $\Delta \lambda$ от 237 до 320 нм	$0,758 \pm 0,294$	$-0,111 \pm 0,169$	0,917
	интегральный $\Delta \lambda$ от 215 до 237 нм	интегральный $\Delta \lambda$ от 237 до 320 нм	$0,699 \pm 0,223$	$-0,367 \pm 0,131$	0,942
	интегральный $\Delta \lambda$ от 215 до 237 нм	интегральный $\Delta \lambda$ от 320 до 390 нм	$0,871 \pm 0,188$	$-0,272 \pm 0,095$	0,972
	интегральный среднее от $\Delta \lambda$ 237-320 и 320-390	среднее от λ 280,290 и 360 нм	$0,830 \pm 0,034$	$-0,000 \pm 0,020$	0,999
	при λ 280	интегральный $\Delta \lambda$ от 237 до 320 нм	$0,912 \pm 0,127$	$-0,094 \pm 0,055$	0,988
	при λ 360	интегральный $\Delta \lambda$ от 320 до 390 нм	$1,198 \pm 0,195$	$-0,016 \pm 0,011$	0,981
при λ 225	интегральный $\Delta \lambda$ от 215 до 237	$1,161 \pm 0,097$	$0,023 \pm 0,055$	0,995	
I, 3-дихлораулен	при λ 295 нм	при λ 285 нм	$0,951 \pm 0,075$	$-0,081 \pm 0,048$	0,994
	при λ 220 нм	при λ 285 нм	$0,761 \pm 0,125$	$-0,502 \pm 0,080$	0,977
	при λ 380 нм	при λ 285 нм	$0,826 \pm 0,141$	$-0,150 \pm 0,092$	0,975
	при λ 380 нм	при λ 295 нм	$0,864 \pm 0,152$	$-0,079 \pm 0,091$	0,974
	при λ 220 нм	при λ 380 нм	$0,910 \pm 0,096$	$-0,364 \pm 0,051$	0,990
	интегральный $\Delta \lambda$ от 235 до 310 нм	среднее от $\Delta \lambda$ 285,295 и 380 нм	$1,089 \pm 0,124$	$0,095 \pm 0,088$	0,990

Продолжение таблицы 5.

I	2	3	4	5	6
	при λ 285 нм	интегральный $\Delta\lambda$ от 235-310 нм			
			0,937 \pm 0,116	-0,022 \pm 0,068	0,989
I-цианазулен	при λ 285 нм	при λ 296 нм	0,972 \pm 0,038	0,049 \pm 0,022	0,998
	при λ 255 нм	при λ 296 нм	1,070 \pm 0,095	-0,132 \pm 0,054	0,990
	при λ 338 нм	при λ 296 нм	0,907 \pm 0,114	-0,129 \pm 0,065	0,980
	при λ 255 нм	при λ 285 нм	1,099 \pm 0,094	-0,185 \pm 0,052	0,991
	при λ 338 нм	при λ 285 нм	0,931 \pm 0,121	-0,174 \pm 0,065	0,980
	при λ 255 нм	при λ 338 нм	1,150 \pm 0,126	0,016 \pm 0,067	0,985
	интегральный $\Delta\lambda$ от 240-265 нм	интегральный $\Delta\lambda$ от 265 до 310 нм	0,939 \pm 0,086	0,062 \pm 0,050	0,989
	среднее от λ 255, 285, 296 и 338 нм	интегральный среднее от $\Delta\lambda$ 240-265 и 265-310 нм	1,048 \pm 0,043	0,052 \pm 0,024	0,998
	при λ 296 нм	интегральный $\Delta\lambda$ от 265 до 310 нм	1,030 \pm 0,083	0,141 \pm 0,046	0,992
	при λ 255 нм	интегральный $\Delta\lambda$ от 240 до 265 нм	1,168 \pm 0,114	-0,054 \pm 0,059	0,988

*) у значений а и б приведен доверительный интервал для $P=0,95$.

значениями I при 280 и 360 нм. Последнее не удивительно, поскольку максимум первой полосы смещается вдоль оси λ по мере роста концентрации серной кислоты (см. рис. 2), вследствие чего значения I, вычисленные при λ 225 нм, не следует рассматривать в качестве параметра, однозначно определяемого положением исследуемого протолитического равновесия.

Из табл. 5 видно, что между значениями I, вычисленными по интегральным интенсивностям поглощения для разных участках спектра, нет столь хорошего согласия, как это наблюдалось при сопоставлении I ($\lambda = 280$ нм) и I ($\lambda = 360$ нм). Поэтому естественно, что зависимость средних значений I по интегральным интенсивностям поглощения ($\Delta\lambda$ от 237 до 320 и

320 до 390 нм) от средних значений I (при λ 280, 290 и 360 нм) также дает $a = 0,830 \pm 0,034$ (хотя $b = 0,000 \pm 0,020$).

Интересно сопоставить и значения I , вычисленные в максимуме полосы поглощения с соответствующими величинами, полученными исходя из интегральных интенсивностей для той же полосы поглощения. В этом случае значения $a \neq I$, однако (за исключением первой полосы поглощения) отклонения a от единицы не превышает возможных ошибок эксперимента.

I,3-Дихлоразулен

Этот индикатор имеет только одну полосу поглощения (около 290 нм), где зависимость спектров поглощения от концентрации серной кислоты носит регулярный характер, для остальных участков спектра этого сказать нельзя. В пределах этой центральной полосы (с максимумом 285 нм) значения I , вычисленные при разных длинах волн (285 и 295 нм), хорошо согласуются между собой (см. табл. 5). Значения I , полученные при $\lambda = \text{const.}$ для остальных участках спектра значительно хуже согласуются как между собой, так и с I ($\lambda = 285$ нм) и I ($\lambda = 295$ нм).

Сопоставление значений I , вычисленных по интегральным интенсивностям в интервале от 235 до 310 нм, со соответствующими значениями I полученными при $\lambda = 285$ нм (или же со средними значениями I от I ($\lambda = 285$), I ($\lambda = 295$) и I ($\lambda = 380$)) приводит к $a \neq I$, но отклонения a от единицы находятся в пределах ошибок эксперимента (см. табл. 5).

I-Цианазулен

Для этого индикатора наклон a , как правило, не выходит из интервала 0,9 - 1,1 (см. табл. 5). При этом упомянутые отклонения a от единицы не выходят за пределы возможных ошибок эксперимента. Исключениями являются зависимости I ($\lambda = 255$) от I ($\lambda = 338$) и от I ($\Delta\lambda$ от 240 до 265 нм); соответствующие значения наклона $a = 1,15 \div 1,17$ отличаются от единицы настолько, что это вряд ли может быть объяснено случайными ошибками эксперимента. Это наводит на мысль, что значения I ($\lambda = 255$ нм) не совсем точно описывают положения рассматриваемого равновесия (см. и

рис. 4 - смещение максимума поглощения).

Подытоживая результаты рассмотрения зависимостей (3) для трех исследуемых азуленов, можно сделать следующие выводы:

1) значения индикаторного отношения I , вычисленные по интегральным интенсивностям поглощения на разных участках спектра, согласуются между собой не лучше, чем соответствующие значения I , вычисленные по коэффициенту экстинкции в максимумах рассматриваемых полос поглощения;

2) если наблюдается регулярная зависимость спектров поглощения от концентрации серной кислоты, то наклон a в уравнении (3) не выходит за пределы $0,9 \leq a \leq 1,1$ для I , вычисленных по изменению молярного коэффициента поглощения. Это означает, что в указанных случаях вклад каждого индикатора в общую погрешность функции кислотности (равный $0,1$ единицам), следует считать вполне нормальным явлением, обусловленным только "спектральными" погрешностями, при условии постоянства $\lambda_{\text{макс}}$. Если последнее условие не выполняется, могут наблюдаться и более существенные неопределенности значений I , вычисленных при фиксированной длине волны. Так, например, из табл. 5 видно, что в таком случае (см. $I,3$ -дихлоразулен) коэффициент a (по наиболее надежным значениям I) отклоняется от единицы на величину, равной $0,24$;

3) на основе вышеизложенного, наиболее надежными следует считать значения I , вычисленные по изменению молярного коэффициента погашения (при $\lambda = \text{const.}$): для I -хлоразулена среднее значение I от $\lambda = 280, 290$ и 360 нм, для $I,3$ -дихлоразулена среднее значение I от $\lambda 285$ и 295 нм, для I -цианазулена среднее значение I от $\lambda 255, 285, 296$ и 338 нм.

Перечисленные наиболее надежные (средние) значения I можно сопоставит со соответствующими данными, опубликованными нами ранее^{3,4}:

$$\log I = a (\log I)^{3,4} + b \quad (4)$$

Из табл. 6 видно, что коэффициенты регрессии (4) a и b заметно отклоняются от их ожидаемых значений $a = 1$,

$b = 0$ (кроме наклона a в случае I,3-дихлоразулена).

Таблица 6

Значения коэффициентов регрессии (4)

Исследованное основание	$a^*)$	$b^*)$	Коэффициент корреляции
I-хлоразулен	$1,26 \pm 0,1$	$-0,20 \pm 0,04$	0,996
I,3-дихлоразулен	$0,96 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,04$	0,998
I-цианазулен	$1,55 \pm 0,08$	$-0,25 \pm 0,03$	0,997

*) При значениях a и b приведены доверительные интервалы для $P = 0,95$.

Объясняется это, по-видимому, тем, что в предыдущей работе³ не было учтено непостоянство во времени спектров поглощения I-хлоразулена и I-цианазулена в водной серной кислоте. Что же касается I,3-дихлоразулена, то постоянство его спектров поглощения в водной серной кислоте учитывалось, но использованные при измерениях⁴ растворы (концентраций H_2SO_4 до 55% по массе) содержали слишком много I,3-дихлоразулена (до $7 \cdot 10^{-6} M$). Так как I,3-дихлоразулен крайне мало растворим в водных растворах серной кислоты, то в результате этого часть I,3-дихлоразулена, по-видимому, выпадал из раствора (адсорбировался стенками посуды), что и приводило к относительно низкой воспроизводимости спектров поглощения (до $\pm 10\%$ от средних значений). В настоящей работе спектры I,3-дихлоразулена снимались не в 5-см кюветках (как в работе⁴) а в 10-см кюветках. В связи с этим концентрация I,3-дихлоразулена не превышала $3 \cdot 10^{-6} M$ (до 55% H_2SO_4), что привело к существенному улучшению воспроизводимости в отмеченном интервале концентраций серной кислоты. В более концентрированных растворах серной кислоты I,3-дихлоразулен растворяется лучше. Поэтому в этой области расхождений с предыдущей работой⁴ не наблюдалось.

В табл. 7 приведены результаты сопоставления найденных в настоящей работе наиболее надежных значений I (см. выше) с некоторыми функциями кислотности (H_0^7 , H_C^6 и $H_R^{13,14}$). Из табл. 7 видно, что ни одна из рассмотренных функций кислотности не описывает зависимости $\log I$ от состава среды для всех трех исследованных азуленов (кроме H_C для I-хлоразулена).

Таблица 7
Сопоставление значений $\log I$ с функциями кислотности H_0^7 , H_C^6 , $H_R^{13,14}$

Исследованное основание	$-\frac{d \log I^{(M)}}{dH_0}$	$-\frac{d \log I^{(M)}}{dH_C}$	$-\frac{d \log I^{(M)}}{dH_R}$
I-хлоразулен	$1,80 \pm 0,10$	$0,93 \pm 0,05$	$0,79 \pm 0,05$
I,3-дихлоразулен	$1,20 \pm 0,09$	$0,75 \pm 0,05$	$0,67 \pm 0,03$
I-цианазулен	$1,27 \pm 0,06$	$0,87 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,05$

* Приведен также доверительный интервал для $P=0,95$.

Перечисленные выше наиболее надежные значения I могут быть теперь использованы для построения соответствующей функции кислотности

$$H_M = pK_a - \log I \quad (5)$$

В качестве исходной точки при этом принимался 30 % раствор H_2SO_4 (по массе), для которого $H_M = 2,50$ (по данным для азулена³). Дальнейшие значения H_M получены с использованием стандартной процедуры построения функций кислотности^{7,12}. На рис. 13 для всех трех индикаторов представлены зависимости $\log I$ (I средние по (I)) от концентрации серной кислоты. Значения шкалы кислотности H_M (5), в зависимости от % H_2SO_4 , приведены в табл. 8. Для сравнения, там же указаны значения функции кислотности H_C^6 . В табл. 9 приведены значения pK_a производных азулена (для водных растворов серной и хлорной кислот), использованных для построения функций кислотности H_M и H_C (по соответствующим шкалам кислотности).

Таблица 8

Значения функций кислотности H_M и H_C для водных растворов серной кислоты (25°C)

$\% \text{H}_2\text{SO}_4$ (по массе)	H_M в работах ^{3,4}	H_M по данным настоящей ра- боты	H_C^6
I	I,03	-	-
5	0,14	-	-0,06
10	-0,51	-	-0,46
15	-I,11	-	-0,99
20	-I,58	-	-I,47
25	-2,06	-	-I,98
30	-2,50	-2,50	-2,44
35	-3,00	-3,13	-3,05
40	-3,50	-3,87	-3,74
45	-4,00	-4,58	-4,68
50	-4,55	-5,20	-5,54
55	-5,26	-5,87	-6,42
60	-5,94	-6,52	-7,30
65	-6,56	-7,34	-8,26
70	-7,10	-8,22	-9,32
75	-7,67	-8,92	-10,40
77	-7,90	-9,15	-10,88
80	-8,25	-9,70	-11,56

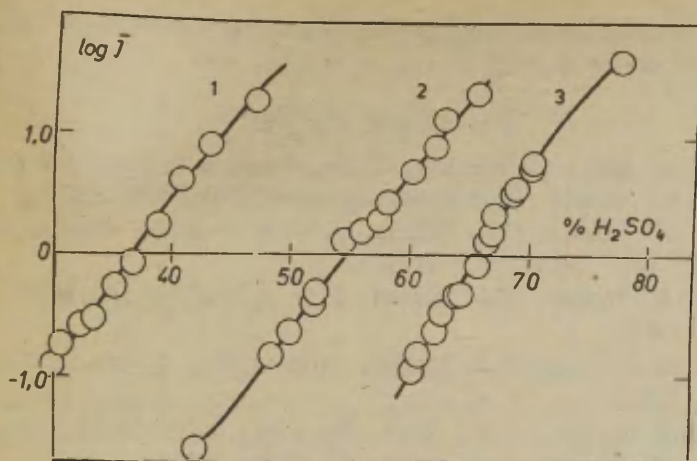


Рис. 13. Зависимость значений $\log I$ I-хлоразулена (1), I,3-дихлоразулена (2) и I-цианазулена (3) от концентрации серной кислоты.

Таблица 9
Значения pK_a некоторых производных азулена (25°C)

Индикатор	Измерено нами			По данным работы ⁶	
	в H_2SO_4 ^{3,4}	в H_2SO_4 по данным настоящей работы	в HClO_4 ⁵	в H_2SO_4	в HClO_4
4,6,8-три-метилазулен	0,63	-	0,57	-	-
I-метилазулен	-1,10	-	-1,08	-0,83	-0,83
азулен	-1,65	-	-1,88	-1,70	-1,67
I-хлоразулен	-3,05	-3,38	-3,70	-3,25	-3,33
I,3-дихлоразулен	-5,67	-5,83	-5,16	-	-
I-цианазулен	-6,45	-7,48	-8,20	-7,90	-8,41

Обсуждение физического смысла шкалы кислотности H_m
будет изложено особо.

Л и т е р а т у р а

- I. F.A. Long, J. Schulze, J. Am. Chem. Soc., 86, 327 (1964).
2. Ю.Л. Халдна, Этот журнал 5, вып.2(16), 489 (1968).
3. Т.К. Родима, Ю.Л. Халдна, Э.Э.-Ю. Варьенд, Этот журнал, 5, вып. 2(16), 466 (1968).
4. Т.К. Родима, Ю.Л. Халдна, Этот журнал, 6, вып.1(19), 227, (1969).
5. Т.К. Родима, Ю.Л. Халдна, Этот журнал, 7, вып.2(24), 391 (1970).
6. M.T. Reagan, J. Am. Chem. Soc., 91, 5506 (1969).
7. М.И. Винник, Усп. химии, 35, 1922 (1966).
8. W.M. Schubert, H.H. Quacchia, J. Am. Chem. Soc., 85, 1278 (1963).
9. C.N.R. Rao, Ultra-Violet and Visible Spectroscopy, Chemical Applications, Butterworths, London, 9, 1967.
- III H.H. Jaffe, M. Orchin, Theory and application of Ultra-violet Spectroscopy, J.Wiley and Sons, London, 114, 1962.
- II. М.Я. Бровман, В.Х.Римен, Зав. лаб. 7, 860 (1964).
- I2. M.A. Paul, F.A. Long, Chem. Rev., 57, 1 (1957).
- I3. E.M. Arnett, R.D. Bushick, J. Am. Chem. Soc., 86, 1564, I4. (1964).
- W.F. Giaque, E.W. Hornung, J.E. Kunzler, T.R. Rubin, I5. J. Am. Chem. Soc., 82, 62 (1960).

The Corrected Values of the H_M Acidity Function
for Aqueous Sulphuric Acid

T. Rodima, U. Haldna, V. Palm

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

Received November 17, 1971

S u m m a r y

The UV spectrophotometric procedures have been used to make reinvestigation of the equilibrium protonation of 1-chloroazulene, 1,3-dichloroazulene, and 1-cyanoazulene in aqueous sulphuric acid solutions. The ionization ratio values for bases studied have been calculated from the molar extinction coefficient, as well as from the integral intensities of absorption. A new, corrected acidity scale H_M based on the changes in the molar extinction coefficient values has been set up.

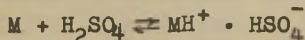
ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ФУНКЦИЙ КИСЛОТНОСТИ H_M И H_R

Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, В.А. Пальм

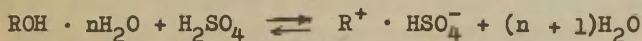
Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 20 ноября 1971 г.

В системе вода - серная кислота производная $-dH_M/d \log a_{H_2SO_4}$ равняется единице. Из этого факта сделан вывод, что азучены, использованные для измерения функции кислотности H_M , протонизируются в водной серной кислоте преимущественно по уравнению



Это позволяет заключить, что функция кислотности H_R определяется равновесием типа



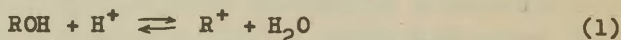
где $n=2$ в 30 - 60% H_2SO_4 и $n=1$ в 60 + 80% H_2SO_4 (по массе). Показано, что криоскопические данные о поведении трифенилкарбинола в моногидрате и в 100%-ной серной кислоте не противоречат такому толкованию функции кислотности H_R .

В предыдущем сообщении нами были уточнены значения функции кислотности H_M^I . Представляет интерес рассмотреть, в какой связи находится эта функция кислотности с термодинамическими параметрами среды, с одной стороны, и с функцией кислотности H_R , с другой стороны.

Из рис. 1 видно, что в растворах, содержащих до 45% H_2SO_4 ^{*)}, функции кислотности H_M^I и H_C^2 совпадают. Этого можно было ожидать, поскольку в указанной области для измерения H_M^I и H_C^2 использовались одни и те же индикато-

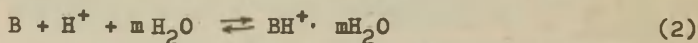
^{*)} Концентрация H_2SO_4 здесь и ниже в % по массе.

ры. В промежутке от 45 до 60% H_2SO_4 функция кислотности H_C измерена при помощи индикаторов I, I-ди-пара-анизилэтилена, I,3,5,-триметоксибензола и I-пара-анизил-I-фенилэтилена, а для измерения H_M использовался I,3-дихлоразулен^I. В результате этого уже в 60% H_2SO_4 наблюдается разность $H_M - H_C = 0,8$. Следует еще добавить, что в промежутке от 60 до 80% H_2SO_4 разность $H_M - H_C$ увеличивается до 1,8 единиц, хотя в этой области использовался общий индикатор (I-цианазулен). С одной стороны указанные расхождения между H_M и H_C можно свести к физическим причинам (отчасти разные индикаторы), но с другой стороны нельзя исключить и вклад ошибок, допущенных как в самом эксперименте так и при обработке экспериментальных данных. Кстати, в работе² экспериментальная часть описана весьма скупо, поэтому трудно судить о надежности полученных там результатов. Можно лишь отметить, что в этой работе не упоминается об учете непостоянства спектров поглощения I-цианазулена во времени (см.^I). Несовпадение разных функций кислотности (выходящее за пределы возможных ошибок эксперимента) привлекло к себе внимание многих исследователей³⁻⁶. Однако это явление еще не нашло общепризнанного объяснения. Некоторой популярностью пользуется подход, развитый в работах Тафта³ и Арнетта^{7,8}. Эти авторы связывают отмеченное несовпадение с неодинаковыми гидратационными эффектами при протонизации индикаторов, использованных для измерения разных функций кислотности. Исходной точкой при этом служит предположение³ согласно которой индикаторы типа трифенилкарбинола (RON), используемые для измерения функции кислотности H_R ⁹, протонизируются по схеме



то есть, эти индикаторы не гидратированы как в непротонизованной (RON) так и в протонизованной (R^+) формах.

В рамках этого подхода показано^{3,7,8,10}, что если рассматриваемое основание В протонизируется по уравнению



то производная

$$\frac{d(H_R - \log a_{H_2O} - H_B)}{d \log a_{H_2O}} = m, \quad (3)$$

где H_B - функция кислотности, измеряемая индикаторами типа В. Для функции кислотности H_M (см. табл. I и рис. 1) этот метод приводит к $m = 2,0$ для 30 - 60% H_2SO_4 и $m = 1,1$ для 60 - 80% H_2SO_4 (см. рис. 2).

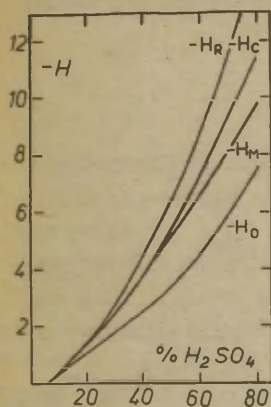


Рис. 1. Функции кислотности H_R^9 , H_C^2 , H_M^I и H_O^{I4} для водных растворов серной кислоты.

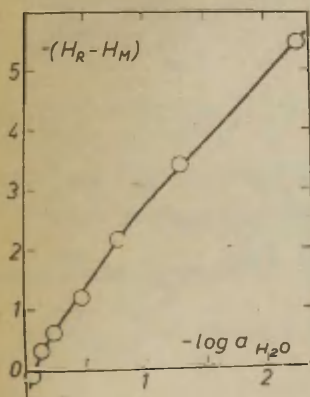
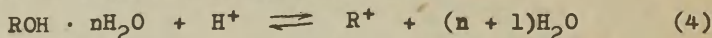


Рис. 2. Зависимость разности $H_R^9 - H_M^I$ от $\log a_{H_2O}^{II}$ в водных растворах серной кислоты.

Из приведенных значений m следовало бы заключить, что в упомянутых растворах серной кислоты протонизованная форма индикаторов-азуленов (М) представляет собой $MH^+ \cdot 2H_2O$ и $MH^+ \cdot H_2O$ соответственно. Исходя из строения азуленов, такой вывод представляется мало правдоподобным. В то же время вполне логично допустить, что непротонизованная форма индикаторов-трифенилкарбинолов, обладающих гидроксильной группой, подвержена специфической гидратации¹⁵:



Если теперь допустить, что индикаторы-азулены не гидратируются как в М, так и в MH^+ форме, то

$$\frac{d(H_R - \log a_{H_2O} - H_M)}{d \log a_{H_2O}} = n \quad (5)$$

Численно n равно m при соответствующих концентрациях серной кислоты (см. (3), (5) и рис. 2). Однако разность между функциями H_M и $H_R' = H_R - \log a_{H_2O}$ следует теперь считать обусловленной влиянием специфической гидратации непротонизованной формы трифенилкарбинолов. Следовательно, последние представляют собой главным образом частицы $RON \cdot 2H_2O$ и $RON \cdot H_2O$ в 30 - 60% H_2SO_4 и 60 - 80% H_2SO_4 соответственно. Интегрируя ур. (5) получим, что в 30 - 60% H_2SO_4 (практически в 0 - 60% H_2SO_4) функция кислотности H_M дается уравнением

$$H_{M_{calc.}} = H_R - 3 \log a_{H_2O} \quad (6)$$

а в 60 - 80% H_2SO_4

$$H_{M_{calc.}} = H_R - 2 \log a_{H_2O} + 0,79 \quad (7)$$

где 0,79 - значение $-\log a_{H_2O}$ в 60% H_2SO_4 . Из табл. I видно, что значения H_M^I и $H_{M_{calc.}}$ хорошо согласуются между собой (значения H_R взяты из работы⁹ и $\log a_{H_2O}$ из¹⁵).

Таблица I

Значения функции кислотности H_M и величины $H_{M \text{ calc.}}$ по (6) и (7) для водных растворов серной кислоты

% H_2SO_4 (по массе)	H_M^I	$H_{M \text{ calc.}}$	% H_2SO_4 (по массе)	H_M^I	$H_{M \text{ calc.}}$
5	0,14	0,31	45	-4,58	-4,39
10	-0,51	-0,32	50	-5,20	-5,05
15	-1,11	-0,77	55	-5,87	-5,69
20	-1,58	-1,39	60	-6,52	-6,30
25	-2,06	-1,84	65	-7,34	-7,17
30	-2,50	-2,42	70	-8,22	-8,12
35	-3,13	-3,06	75	-8,92	-9,08
40	-3,87	-3,73	80	-9,70	-9,76

Полученный результат основывается на допущении, что индикаторы-азулены не гидратированы как в M так и в MH^+ форме. Если это верно, то отношение f_M/f_{MH^+} соответствующих коэффициентов активности должно быть близким к единице во всем рассматриваемом промежутке концентрации серной кислоты 3-8,10. По методу Бойда⁶ можно вычислить величину

$$\log \frac{f_M \cdot f_{TEA^+}}{f_{MH^+}} = H_{R^+} - H_M + \log \frac{f_{RON} \cdot f_{TEA^+}}{f_{R^+}} \quad (8)$$

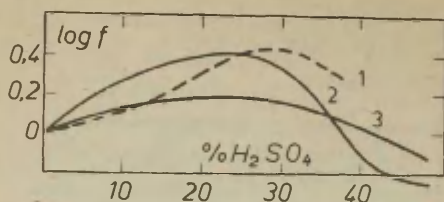
принимая в качестве модельных соединений: для RON - трифенилкарбинол¹³ и R^+ - три-(*p*-метоксифенил) карбониевый ион⁶ (TEA^+ - ион тетраэтиламмония). Из таблицы 2 видно, что значения

$$\log \frac{f_M \cdot f_{TEA^+}}{f_{MH^+}}$$

весьма близки к нулю. Из рис. 3 следует, что зависимости

$$\log \frac{f_M \cdot f_{TEA^+}}{f_{MH^+}} \text{ и } \log f_M \text{ (для азуленов¹³)}$$

Рис. 3.

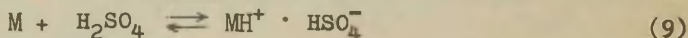


Зависимость логарифмов коэффициентов активности азулена (1), I-цианазулена (3) и величины $\log f_M \cdot f_{\text{TEA}^+} / f_{\text{MH}^+}$ по ур. (8) (на рис. 3 кривая (2)) от состава системы вода-серная кислота.

от концентрации H_2SO_4 явно однотипные. Поэтому можно прийти к выводу, что $f_{\text{MH}^+} = f_{\text{TEA}^+}$ и отклонения

$\log \frac{f_M \cdot f_{\text{TEA}^+}}{f_{\text{MH}^+}}$ от нуля обусловлены изменением f_M . Равенство $f_{\text{MH}^+} = f_{\text{TEA}^+}$ не является чем-то неожиданным, поскольку как ион тетраэтиламмония, так и протонизованная форма азулена (или замещенного азулена) не подвержены эффектам специфической гидратации^{4, 6, 12, 13}.

Не менее важной, чем учет эффектов специфической гидратации, является необходимость учитывать эффекты, обусловленные образованием ионных пар, на что указывает М.И. Винник¹⁴. Если рассматриваемое основание М протонизируется по уравнению



то следует ожидать линейной зависимости в координатах H_M и $\log a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{II}}$ (принимая $f_{\text{M}^+} = f_{\text{MH}^+} \cdot \text{HSO}_4^-$).

При этом наклон $w = -d\text{H}_M / d \log a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ должен равняться единице. Из рис. 4 видно, что для функции кислотности H_M

Таблица 2

Зависимость величины $\log \frac{f_M \cdot f_{\text{TEA}^+}}{f_{\text{MH}^+}}$ (8) от
состава системы вода-серная кислота

% H_2SO_4 (по весу)	$-\text{H}_R$, 9-11	$-\text{H}_M$	$\log f_{\text{RON}}^{13}$	$\log \frac{f_{R^+}}{f_{\text{TEA}^+}}$ 6	$\log \frac{f_M \cdot f_{\text{TEA}^+}}{f_{\text{MH}^+}}$
4,82	-0,23	-0,14	0,09	0	0,18
9,62	0,29	0,42	0,17	+0,02	0,28
19,03	1,41	1,50	0,34	+0,04	0,39
29,1	2,48	2,44	0,48	-0,12	0,42
40,0	4,23	3,87	0,39	+0,20	-0,17
50,5	6,00	5,35	0,12	-0,32	-0,21

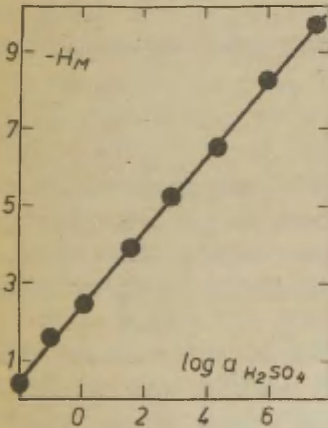
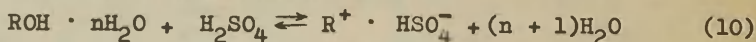


Рис. 4. Зависимость значений
функции кислотности H_M
от $\log a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ II.

это требование действительно с большой точностью выпол-

няется ($w \pm ts_w = 0,96 \pm 0,02$, коэффициент корреляции $R = 0,999$, 6 степеней свободы, линия регрессии вычислена для интервала от 10 до 80% H_2SO_4 с шагом 10% H_2SO_4). Вряд ли это можно считать случайностью. Но если азулены действительно протонируются по уравнению (9), то из вышеуказанной связи между H_R и H_M вытекает, что индикаторы-трифенилкарбинолы протонируются в водной серной кислоте, в основном, согласно схеме:



На первый взгляд может показаться, что уравнение (10) не совместимо с результатами криоскопических исследований поведения трифенилкарбинола в 100%-ной H_2SO_4 ¹⁵ и в моногидрате серной кислоты¹⁶. Однако более детальное рассмотрение этого вопроса исключает возможность категорических выводов. Так, нетрудно показать, что в 100%-ной серной кислоте в первом приближении

$$[R^+] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4mK}}{2K} \quad (11)$$

где m - стехиометрическая концентрация трифенилкарбинола моль/кг и

$$K = \frac{m_{R^+} \cdot HSO_4^-}{m_{R^+} \cdot m_{HSO_4^-}} \quad (12)$$

где $m_{R^+} \cdot HSO_4^-$, m_{R^+} и $m_{HSO_4^-}$ - концентрации соответствующих частиц в г-ион/кг. Если допустить, что в интервале концентраций H_2SO_4 , где трифенилкарбинол используется в качестве индикатора (примерно от 45 до 55% H_2SO_4 по массе), отношение $[R^+ \cdot HSO_4^-] / [R^+] = 20$ и $K \approx 6,0$ (12) (так как $m_{HSO_4^-} \approx 3,4$ моль/кг¹⁷), то в 100%-ной серной кислоте получается $[R^+] = 0,041$ г-ион/кг при $m = 0,05$. То есть, в этих условиях, в связи с относительно низкой концентрацией бисульфат-ионов, ионная пара $R^+ \cdot HSO_4^-$ в значительной мере диссоциирована, что приводит к ожидаемому значению ν -фактора, равному 3,82. Экспериментально получено при $m = 0,05$ $\nu = 3,86$ ¹⁵. Можно также показать, что

уравнение (10) совместимо с результатами криоскопического исследования поведения трифенилкарбинола в моногидрате серной кислоты¹⁶. Так, исходя из (10) получается $di/dm = 2,12 \pm 0,02$, а эксперимент дает $di/dm = 2,43 \pm 0,35$ (при доверительной вероятности 0,95)¹⁶. Следовательно, криоскопические данные (как в 100%-ной как и в моногидрате) не противоречат схеме (10).

Выше было указано, что в широком интервале концентрации H_2SO_4 $f_{MH^+} = f_{TEA^+}$. Возможно, что в этом случае ионы тетраэтиламмония тоже существуют, в основном, в виде ионных пар $TEA^+ \cdot HSO_4^-$.

В соответствии с принятой классификацией¹⁸, все рассмотренные выше ионные пары следует причислять к типу "тесных", поскольку они образованы специфически не сольватированными катионами. В случае оснований, катионные сопряженные кислоты которых подвержены специфической сольватации, могут образоваться так называемые "рыхлые" (разделенные растворителем) ионные пары.

Как образование ионных пар, так и специфическая сольватация являются факторами, содействующими стабилизации катионной сопряженной кислоты. В принципе они могут рассматриваться до некоторой степени альтернативными возможностями. Поэтому было бы преждевременно распространить выводы этой работы на такие типы оснований, сопряженные кислоты которых специфически сольватированы. По-этому природа каждой из функций кислотности должна быть рассмотрена особо, поскольку нельзя исключить заранее возможности широкой вариации константы диссоциации ионных пар в зависимости от строения катиона и зависящей от последнего степени его специфической сольватации.

Л и т е р а т у р а

- I. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм. Этот журнал, 8, вып. 4(), (1971).
2. M.T.Reagan, J. Am. Chem. Soc., 91, 5506(1969).
3. R.W.Taft, Jr., J. Am. Chem. Soc., 82, 2965(1960).
4. N.C.Deno in Survey of Progress in Chemistry, Acad.Press, N.Y., 2, 155(1964).
5. Э.М.Арнетт в Современные проблемы физической органической химии, Изд. "Мир", Москва, 195(1967).
6. R.H.Boyd, J. Am. Chem. Soc., 85, 1555(1963).
7. E.M.Arnett, G. W. Mach, J. Am. Chem. Soc., 86, 2671 (1964).
8. E.M.Arnett, G.W. Mach, J. Am. Chem. Soc., 88.1177(1966).
9. E.M.Arnett, R.D.Bushick, J. Am. Chem.Soc. 86,1564(1964).
10. Ю.Л.Халдна, Этот журнал, 5, вып. 2(16), 489(1968).
11. W.E.Glaque, E.W.Hornung, J.E.Kunzler, T.R.Rubin J. Am. Chem. Soc., 82, 62 (1960).
12. F.A.Long, J.Schulze, J. Am. Chem. Soc.,86, 327(1964).
13. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Э.Э.-Ю.Варьенд,Э.Р.Соонике, Этот журнал, 6, вып. 2(20), 527(1969).
14. М.И.Винник, Усп. хим., 35, 1922(1966).
15. R.J.Gillespie, E.A.Robinson in Carbonium Ions, ed. by G.A.Olah and P. v. R. Schleyer, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, N. Y., London, Sydney, Vol.1., 111(1968).
16. М.Э.-Э.Тамме, Ю.Л.Халдна, Этот журнал, 8, вып. 1(27), 247(1971).
17. Н.Г. Зарахани, Н.Б.Либрович, М.И.Винник, Ж. физ. химии, 45, 1733(1971).
18. D. Bethell, V. Gold, Quart. Rev., 12, 173(1958).

An Interpretation for the H_M and H_R
Acidity Functions

T.Rodima, U.Haldna, V.Palm

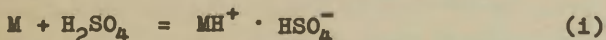
Chemistry Department, Tartu State
University, Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 20, 1971

S u m m a r y

It has been shown that for aqueous sulphuric acid $-dH_M/d\log a_{H_2SO_4} = 1$ (See Fig. 4 in the Russian text).

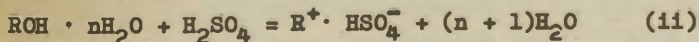
This relationship suggests that indicators (substituted azulenes) used for the H_M determination are protonated according to the scheme:



On the other hand, there exists a simple relationship between the difference $H_R - H_M$ and $\log a_{H_2O}$ (see Fig. 2).

In order to explain this relationship the following assumptions have been made: (1) non-protonated azulenes (M in Eqn.(1)) and carbonium ions, produced from triphenylcarbinols (R^+) are not hydrogen-bonded to water and (2) non-protonated form of triphenylcarbinole (ROH) exists as $ROH \cdot nH_2O$ in aqueous sulphuric acid (with $n=2$ in 30 + 60% H_2SO_4 and $n=1$ in 60 + 80% H_2SO_4).

These assumptions and Eqn. (1) lead us to the equilibria



for the H_R indicators (triphenylcarbinols) in aqueous sulphuric acid. It has been shown that the cryoscopic data related to the protonation of triphenylcarbinol in anhydrous sulphuric acid and in monohydrate do not contradict the equilibrium (ii).

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТОНИЗАЦИИ
 ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ.
 VII, АЦЕТАНИЛИД И *m*-МЕТИЛАЦЕТАНИЛИД

Х.И.Куура, М.Э.-Э.Тамме, Ю.Л.Халдна

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

Поступило 20 ноября 1971 г.

Кондуктометрическим методом в водной серной кислоте изучено комплексообразование между некоторыми анилидами (ацетанилид и *m*-метилацетанилид) и гидратированными протонами при 25,0°C. Вычислены соответствующие константы равновесия (pK_s).

Использованная аппаратура и кондуктометрическая методика исследования протонизации электронейтральных органических оснований в водных растворах минеральных кислот описаны в работе¹.

Все кондуктометрические измерения проводились при температуре 25,0°C.

Синтез, очищение, температуры плавления и данные элементарного анализа ацетанилида и *m*-метилацетанилида приведены в работе².

Для приготовления растворов использовалась серная кислота марки "х.ч."

Концентрации водных растворов серной кислоты были установлены по окиси ртути методом весового титрования.

Исследуемые вещества добавлялись к водным растворам серной кислоты в количестве до 0,1% по весу.

Влияние исследуемых оснований на электропроводность раствора серной кислоты характеризуется величиной¹

$$y = \frac{1}{S_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (1)$$

где S_0 - концентрация добавленного основания (моль/л); α_I - ожидаемое значение удельной электропроводности раствора, если разбавление основанием S равносильно разбавлению эквивалентным количеством воды; α_2 - экспериментально полученное значение удельной электропроводности раствора.

В сообщении^I показано, что

$$y = \frac{h_0}{h_0 + K} (\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{SH^+}) \quad (2)$$

где h_0 - кислотность раствора по Гамметту³; K - константа основности; $\lambda_{H_3O^+}$ и λ_{SH^+} - эквивалентные электропроводности H_3O^+ и SH^+ (или $S \dots H^+ \cdot nH_2O$) соответственно.

Величина y была вычислена по уравнению^I

$$y = \frac{10^3}{S_0} \left(\frac{k}{R_0 + \Delta R} - \frac{k}{R_2} \right) \quad (3)$$

где k - постоянная ячейки (в cm^{-1}); R_0 и R_2 - сопротивления электролита до и после добавления основания S , (приведенные к одной и той же температуре); ΔR - изменение сопротивления электролита за счет разбавления раствора.

В растворах, содержащих до 80% H_2SO_4 , ультрафиолетовые спектры поглощения ацетанилида и m -метилацетанилида устойчивы во времени (в течении 10 - 15 мин., необходимых для измерения сопротивления раствора). Из этого следует, что влиянием на R_2 (в (3)) реакции кислотного гидролиза исследованных анилидов можно пренебречь.

На рис. I приведена зависимость $\log y$ от функции кислотности H_0 ³. Следует отметить, что выбор функции кислотности в данном случае не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на численные значения pK , так как в разбавленных растворах кислоты, где вычислялось значение⁴

$$pK = H_0 - \log \left(\frac{\Delta \lambda \cdot 10^{-3}}{y} - 1 \right) \quad (4)$$

значения всех функций кислотности практически совпадают⁵ (в уравнении (4) $\Delta \lambda = \lambda_{H_3O^+} - \lambda_{SH^+}$).

В табл. I приведены значения y (3) в зависимости от концентрации серной кислоты. Из этих данных вычислялись

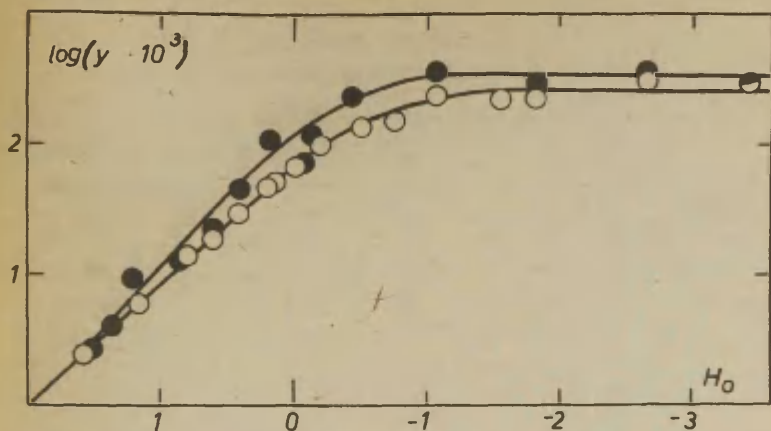


Рис. 1. Зависимость $\log y$ (2) от функции кислоты H_0 в случае ацетанилида (○) и *m*-метилацетанилида (●).

следующие значения pK : для ацетанилида $-0,46 \pm 0,03$ и для *m*-метилацетанилида $-0,44 \pm 0,11$ (у значений pK приведен доверительный интервал для $P = 0,95$). При вычислении pK принималось $\Delta\lambda = 250$ и $\Delta\lambda = 316$ для ацетанилида и *m*-метилацетанилида соответственно (см. табл. I).

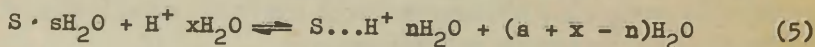
Полученные для исследованных анилидов значения pK говорят о том, что положение протолитического равновесия, к которому они относятся, сдвинуто вправо на 50% уже при концентрации серной кислоты около 8% H_2SO_4 по массе. В то же время, при той же концентрации серной кислоты, в спектрах поглощения рассматриваемых анилидов каких-либо существенных изменений не наблюдается.

Имея в виду аналогичные результаты, полученные с другими амидами⁶, можно допустить, что найденные в настоящей работе значения pK характеризуют равновесие комплексобразования:

Таблица I.

Зависимость значений γ (3)
от концентрации серной кислоты при 25,0°C

Ацетанилид		m-Метилацетанилид	
% H ₂ SO ₄ по массе	γ (3)	% H ₂ SO ₄ по массе	γ (3)
0,13	0,00240	0,15	0,00262
0,34	0,00576	0,21	0,00405
1,12	0,0137	0,31	0,00880
1,82	0,0178	1,03	0,0127
2,62	0,0285	1,77	0,0217
3,7	0,0478	2,65	0,0450
4,0	0,0487	3,6	0,1006
5,1	0,0653	5,6	0,0695
7,04	0,0925	6,3	0,114
10,96	0,129	10,0	0,222
14,6	0,148	19,6	0,277
19,6	0,233	30,1	0,340
26,4	0,215	41,5	0,356
30,1	0,215	50,2	0,296
41,5	0,302		
50,2	0,284		



где S—рассматриваемый анилид.

В условиях практического постоянства активности воды (a_{H_2O}) положение равновесия (5) определяется только кис-

лотностью среды n_0 и

$$pK_{\beta} = - \log \frac{n_0 [S \dots sH_2O]}{[S \dots H^+ nH_2O]} \quad (6)$$

Следовательно, для изученных анилидов найденные значения $pK = pK_{\beta}$. Аналогичным образом интерпретировались кондуктометрические данные и в случае других оксониевых оснований⁵.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Этот журнал 3, вып. 4(10), 110 (1966).
2. М.Э.-Э.Тамме, Х.И.Куура, Ю.Л.Халдна, Этот журнал 7, вып. 3(25), 834 (1970).
3. М.И.Винник, Успехи химии, 35, 1922, (1966).
4. Ю.Л.Халдна, Исследование основности ацетона, кандидатская диссертация, Тарту, 1962.
5. Ю.Л.Халдна, Этот журнал 5, вып. 2(16), 489, (1968).
6. Ю.Л.Халдна, Этот журнал 3, вып. 4(10), 91, (1966).

Basicity Studies of Organic Compounds
by Conductometric Method. VII. Acetanilide
and 3-Methylacetanilide

H.Kuura, M.Tamme, Ü.Haldna

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

Received November 20, 1971

S u m m a r y

The conductometric method described previously¹ has been used for the estimation of the basicity of acetanilide and 3-methylacetanilide. The respective pK values are $-0,46 \pm 0,03$ and $-0,44 \pm 0,11$. It appears very likely that these pK-s are the equilibrium constants for reaction (5) (see the Russian text). This means that in the system $H_2O - H_2SO_4$ the anilides studied behave themselves similarly to other oxygen bases⁵.

ОТ РЕДАКЦИИ

Просьба исправить следующие опечатки и неточности допущенные по вине авторов в статье В.М. Иванова и др.- этот сборник (Errata for V.M.Ivanova et al., this journal)

8 № 3(29) 73I(197I):

стр. (p.) 749, 9 строка сверху (line from top)
напечатано (printed)

5. С.М.Барроу, J. Phys. Chem., 11, 2008 (1953).

должно быть (change for)

5. G.M.Barrow, J. Chem. Phys., 21, 2008 (1953).

Цена I руб.